

No. d'Ordre

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

THOMAS N. ILIESCO

Licencié ès-sciences de la Sorbonne.

Professeur titulaire définitif de la Chaire de Marchandises,
Physique et Chimie à l'Ecole Supérieure de Commerce de
Ploëști (Roumanie)

1^{ère} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA CONDENSATION DE L'ISOBUTANAL.

2^{ème} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

*Soutenues le Novembre 1929, devant la Com-
mission d'Examen:*

MM. V. GRIGNARD

J. THOVERT

R. LOCQUIN

PLOEȘTI (Roumanie)

IMPRIMERIE AL. V. NICOLESCO

— 1929 —

No. d'Ordre

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

THOMAS N. ILIESCO

Licencié ès-sciences de la Sorbonne.

Professeur titulaire définitif de la Chaire de Marchandises,

Physique et Chimie à l'Ecole Supérieure de Commerce de

Ploëști (Roumanie)

1^{ère} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA CONDENSATION DE L'ISOBUTANAL.

2^{ème} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

*Soutenues le Novembre 1929, devant la Com-
mission d'Examen :*

MM. V. GRIGNARD

J. THOVERT

R. LOCQUIN

PLOEȘTI (Roumanie)

IMPRIMERIE AL. V. NICOLESCO

— 1929 —

UNIVERSITÉ DE LYON — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M GRIGNARD, O *,  I., K. P. N., Membre de l'Institut, *Chimie générale.*

Assesseur

M. KÖHLER, O *,  I.,  C, Correspondant de l'Institut.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, O *,  I.
GÉRARD, O *,  I.,  C ; RIGOLLOT, *,  I ;
VAUTIER,  I ; LE VAVASSEUR, *,  I ;
OFFRET, *,  I,  C.

Professeurs titulaires

MM. KÖHLER, O *,  I.,  C, Correspondant de l'Institut, *Zoologie.*
DULAC, *,  I., *Calcul différentiel et intégral.*
MASCART, *,  I.,  C, *Astronomie physique.*
GRIGNARD, O *,  I., K. P. N., Membre de l'Institut, *Chimie générale.*
SIRE,  I., *Mécanique rationnelle et appliquée.*
MEUNIER, *,  I.,  C, *Chimie industrielle.*
BEAUVIERE, *,  I.,  C, *Botanique.*
THOVERT, *,  I.,  C, *Physique.*
CARDOT,  I., *Physiologie générale et comparée.*
VANEY, *,  I.,  C, *Zoologie.*
LONGCHAMON, *,  I.,  C, *Minéralogie théorique et appliquée.*
LOCQUIN, *,  I., *Chimie générale.*
ROMAN,  I., *Géologie.*

Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. DOULN,  I., *Botanique.*
DÉJARDIN,  I., *Physique.*
LEMARCHANDS,  I., *Chimie industrielle.*

Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. EYRAUD,  I., *Mathématiques.*
FROMAGEOT, *chimie générale*
AUMERAS, *chimie physique*
RICHE,  I., *Géologie.*
BONNET,  I., *Zoologie appliquée et Zootechnie.*
MAYET, *,  I., *Anthropologie.*
DONCIEUX,  I., P. C. N. supérieur.
PELOSSE,  I., *Sériciculture.*
SEYEWETZ, *,  I., *Matières colorantes artificielles*
Mlle BACHRACH,  I., *Physiologie.*

Secrétaire

Mme NÉTIEN,  I.



A mon Maître

Monsieur le Professeur V. GRIGNARD

Membre de l'Institut

Doyen de la Faculté des Sciences de Lyon.

*Professeur de Chimie Générale à la Faculté
des Sciences de Lyon.*

Titulaire du Prix Nobel.

Officier de la Légion d'Honneur.

*Hommage de vive reconnaissance,
et de respectueuse gratitude.*

A la mémoire

de mon Père.

Tribut de pieuse reconnaissance.

A la mémoire

de ma fille chérie Ileana-Georgette,
décédée dans sa sixième année.

Témoignage de ma plus grande affection.

A ma Mère

Faible témoignage d'affection.

A mon épouse Adèle-Louise, née BAUX.

*Témoignage de vive reconnaissance et de
profonde affection, pour les sacrifices qu'elle
s'est imposés pendant le présent travail.*

A mon frère Romulus Iliesco

Témoignage d'affection.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

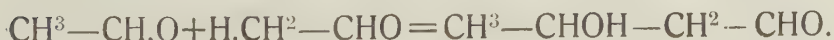
Recherches sur la condensation de l'isobutanal

INTRODUCTION

En 1872, AD. WURTZ ⁽¹⁾, abandonnant l'éthanal pur avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique, observa qu'après quelques jours, le mélange prenait une teinte fauve, d'autant plus foncée que la proportion d'acide chlorhydrique était plus considérable; la liqueur, neutralisée par le carbonate de potasse et ensuite reprise par l'éther et distillée, donnait un liquide visqueux, qui n'était autre chose que l'aldol, résultant de la condensation de deux molécules d'éthanal, sous l'influence d'un agent de condensation, qui était l'acide chlorhydrique.

Ce nouveau corps possédait, comme l'a montré AD. WURTZ, une fonction aldéhyde et une fonction alcool.

C'est ainsi que l'on a fait la première condensation d'un aldéhyde, engendrant une nouvelle série de corps, possédant à la fois une fonction aldéhyde et une fonction alcool, qui provenait d'une des fonctions aldéhyde par la transposition d'un hydrogène mobile de l'autre molécule d'aldéhyde, indentique ou non à la première, conformément à la réaction :



Depuis 1872, le nombre des aldols s'accrut et les chimistes ont cherché à condenser les divers aldéhydes, en employant aussi les plus divers agents de condensation.

Les condensations étaient effectuées en mélangeant l'aldéhyde ou le mélange des aldéhydes, suivant qu'ils voulaient avoir un aldol simple ou un aldol mixte, avec l'agent de condensation ; donc, dans le mode opératoire ainsi employé, il n'y avait qu'une seule phase.

Les agents de condensation ont été des plus variés, ainsi : *Wurtz*, comme nous l'avons dit plus haut, employa l'acide chlorhydrique en solution aqueuse, pour préparer le diéthanal.

Parmi les agents de condensation utilisés on peut citer : le chlorure de zinc en solution aqueuse, employé par *Michael* et *A. Kopp* ⁽²⁾ pour la condensation de l'éthanal ; la soude et la potasse caustique en solution aqueuse, ou alcoolique, et même à l'état solide ⁽³⁾, l'alcoolate d'aluminium employé par *Tischtschenko* ^(4 et 5) pour la condensation de l'éthanal, le carbonate de potasse employé par *Schmalzhofer* ⁽⁶⁾ pour la préparation de l'aldol mixte, de l'éthanal et du propanal, par *Neustadter* ⁽⁷⁾, pour la condensation de l'aldéhyde amylique actif avec la formaldéhyde, par *Wogrinz* ⁽⁸⁾ pour la condensation de l'éthanal avec l'aldéhyde isovalérique ; le cyanure de potassium employé par le *Konsortium für elektrochemischen Industrie* ^(9 et 10) pour la condensation de l'éthanal ; le cyanure de potassium a été employé aussi par *Taipale* ⁽¹¹⁾ pour la condensation de l'isobutanal : l'amalgame de calcium employé aussi par le *Konsortium für elektrochemischen Industrie*, pour la condensation de l'éthanal ; l'hydrate de plomb employé par *Zelinsky*, *Wolkowsky* et *Krawetz* ^(12 et 13) ; le sulfite de sodium en solution à 15% employé aussi par plusieurs chimistes pour la condensation de divers aldehydes.

On voit donc que la recherche des procédés avan-

tageux, pour la condensation des aldéhydes, a fait l'objet de nombreux travaux et on se trouvait en face de deux difficultés: la lenteur de la réaction et l'altérabilité des aldéhydes et des adols, en présence des agents de condensation.

Pour y remédier, ou tout au moins pour atténuer ces inconvénients, *M. M. V. Grignard* et *J. Reif* ⁽¹⁴⁾ ont cherché une nouvelle méthode qui leur a donné des résultats très satisfaisants, les produits réalisés étant plus purs et obtenus avec des rendements qui, jusque là, n'avaient pas pu être atteints.

Le principe de la condensation des aldéhydes, employé par *M. M. V. Grignard* et *J. Reif*, consiste à dissoudre les aldéhydes à condenser dans une quantité suffisante d'un dissolvant, comme par exemple l'éther et à faire ensuite réagir, sur cette solution, un agent de condensation, dissous lui-même dans une petite quantité d'eau, c'est-à-dire dans un solvant non miscible à la première solution.

Il y a dans cette nouvelle méthode une grande différence avec l'ancienne; tandis que dans les anciens procédés, tout se passait dans une seule phase, dans la méthode employée par *M. V. Grignard*, l'opération se passe dans un système à deux phases; ainsi la liqueur condensante dissout une petite quantité d'aldéhydes, qui subit ensuite l'effet de l'aldolisation, puis l'aldol formé se trouvant en face d'une grande quantité d'éther, se dissout immédiatement et une autre quantité d'aldéhyde vient prendre la place et ainsi dans un temps relativement court presque tout l'aldéhyde est transformé en aldol.

Dans cette méthode à deux phases, l'aldéhyde ne se trouve en contact avec l'agent de condensation que

par petites portions et juste au moment où la condensation peut s'effectuer ; et en même temps, l'aldol qui pourrait subir, s'il restait plus longtemps en contact avec l'agent de condensation, l'action résinifiante du catalyseur, est soustrait à cette action par sa dissolution immédiate dans l'éther.

On voit donc que, la condensation s'effectue ainsi dans très peu de temps et que l'effet de la résinification est réduit au minimum.

Cette méthode a été employée par *M. V. Grignard* et ses élèves, à la préparation des aldols simples, des aldols mixtes et aussi des cétoles, et les résultats obtenus ont toujours été des plus satisfaisants.

Les aldéhydes condensés jusqu'à présent par *M. V. Grignard* et ses élèves étaient seulement des aldéhydes à chaîne normale ; ainsi *M. V. Grignard* et *J. Reif* ⁽¹⁴⁾ ont condensé l'éthanal, au moyen du sulfite de soude ; *M. V. Grignard* en collaboration avec *P. Abelman* ⁽¹⁵⁾ a condensé le propanal et a préparé aussi l'aldol mixte provenant de la condensation de l'éthanal avec le propanal, et en collaboration avec *A. Vesterman* ⁽¹⁶⁾ a condensé le butanal. On n'avait pas encore essayé d'employer la méthode à deux phases pour la condensation des aldéhydes à chaîne ramifiée.

Dans ces circonstances, mon Maître, Monsieur le Professeur *V. Grignard*, m'a chargé d'étudier la condensation de l'isobutanal sur lui-même aussi avec les autres aldéhydes pour voir de quelle façon se comportait cet aldéhyde qui possède un carbon tertiaire.

Cette condensation avait déjà été faite par plusieurs chimistes d'après l'ancienne méthode, c'est-à-dire dans une seule phase, mais personne n'avait obtenu de bons

résultats. On ne trouve, en effet, dans la littérature, aucune constante ni aucun rendement, ce qui nous permet de supposer que les aldols correspondants étaient ou à l'état impur, ou bien obtenus avec des rendements insignifiants.

Nous avons donc étudié la condensation de l'isobutanol sur lui-même et avec d'autres aldéhydes, reconnu les différentes formes de [ces condensations et précisé en particulier les conditions d'obtention des aldols.

Nous avons étudié ensuite la déshydratation de ces aldols pour la préparation des aldéhydes éthyléniques correspondants.

Il était intéressant d'examiner comment ces deux groupes de corps se comporteraient vis à vis des organomagnésiens; nous avons entrepris cette recherche sur quelques exemplaires et obtenu les alcools correspondants.

La déshydratation de ceux-ci doit conduire normalement, en général, aux carbures diéthyléniques correspondants. Le temps m'a manqué pour entreprendre cette étude, mais j'ai été amené à reconnaître que la déshydratation pouvait se produire, même lorsque la constitution ne permettait pas de le prévoir, grâce à un phénomène de transposition.

Pour la clarté de l'exposition, nous avons divisé le travail en plusieurs chapitres.

Dans le premier chapitre nous avons exposé la préparation de l'isobutanol, car pour notre travail nous avons employé 6,500 Kgr. de ce produit, et au commencement nous avons dû préparer une partie de cette substance.

Dans le deuxième chapitre nous avons étudié la condensation de l'isobutanol sur lui-même et aussi avec d'autres aldéhydes et la constitution des dimères.

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié la déshydratation des aldols et la préparation des aldéhydes éthyléniques correspondants.

Dans le quatrième chapitre nous avons étudié l'action des composés organo-magnésiens sur les aldols et les aldéhydes éthyléniques.

Dans le cinquième chapitre nous avons essayé la transposition moléculaire, due à la soudure d'un groupement phényle avec les aldéhydes éthyléniques, pour engendrer des carbures diéthyléniques.

Le présent travail a été exécuté entièrement au Laboratoire de Chimie Générale de l'Université de Lyon, sous la haute et bienveillante direction de Monsieur le Professeur *Grignard*.

Je tiens, avant tout autre chose, à exprimer mes sentiments de plus profonde reconnaissance et de gratitude à mon savant Maître, pour avoir bien voulu m'accepter pour travailler dans son laboratoire et pour les précieux conseils et encouragements qu'il n'a pas cessé de me prodiguer dès mon arrivée à son laboratoire jusqu'au dernier jour de mon travail, aussi pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail.

Qu'il me soit permis d'adresser aussi l'expression de ma sincère reconnaissance à Monsieur *Const. Kiritesco*, Directeur Général de l'Enseignement Secondaire et à Monsieur *Ilie C. Purcaru*, Directeur Général de l'Enseignement Professionnel du Ministère de l'Instruction Publique de Roumanie, pour la bienveillance qu'ils ont eue de m'accorder des congés, malgré les exigences de mon service ; et je crois que dans l'intérêt de l'enseignement en Roumanie, il serait à souhaiter que des congés suffisants soient accordés à l'avenir, aux professeurs

désireux de travailler pour leur spécialisation à l'étranger.

Je ne veux pas laisser échapper l'occasion d'adresser mes sincères remerciements à tous ceux qui m'ont aidé pour me permettre d'arriver à terminer ce travail dont la mise en route fût elle-même si difficile et j'adresse particulièrement mes remerciements à Monsieur C. Popesco-Gruia, Député et Professeur à l'Ecole Normale de Ploesti, qui a mis toute sa bonne volonté pour obtenir et prolonger mes congés.

Je remercie vivement mes tantes *Elisabeta Petride*, *Aretia Simionesco*, *Alexandrine Fratila*, *Venera Dima* et *Catherine Constantinesco*, Directrice de l'Institut de Jeunes Filles „Regina Elisabeta“, Ploesti, pour l'aide matérielle et morale qu'elles m'ont donnée, pendant mon séjour à Lyon, et sans laquelle je n'aurais pas pu finir cette thèse.

CHAPITRE PREMIER

Préparation des matières premières

PRÉPARATION DE L'ISOBUTANAL

La principale matière première dont j'ai dû me servir constamment dans mes recherches a été l'isobutanol, ou méthyl-propanal, et comme j'en ai employé une quantité assez considérable et d'un prix assez coûteux, j'ai dû le préparer moi-même, en partie, surtout au commencement de mon travail.

Dans ce but, j'ai employé la méthode d'oxydation ménagée de l'alcool isobutylique par le mélange sulfo-chromique, méthode employée pour la préparation de l'isobutanal par *Andreas Lipp* ⁽¹⁷⁾.

L'appareil dont je me suis servi a été monté de la façon suivante :

Un ballon de 3 litres à fond rond portait à la partie supérieure une tubulure, dans laquelle était fixé un tube à brome d'une contenance de 500 cc. destiné à recevoir le mélange sulfo-chromique.

Le ballon était surmonté d'une colonne Vigreux de 40 cm., qui servait à éviter les pertes d'alcool et était en communication avec un réfrigérant assez puissant; le liquide résultant de l'oxydation était reçu dans un ballon refroidi par de la glace.

Le mélange oxydant sulfo-chromique a été calculé d'après la formule classique.

J'ai employé ainsi pour chaque opération :

400 grammes, alcool isobutylique rectifié,

500 grammes, bichromate de potassium (théorie 530)
dissous dans 1100 cc., d'eau.

350 grammes, acide sulfurique concentré (théorie 685), c'est-à-dire seulement la moitié de la quantité théorique.

On place 400 grammes d'alcool isobutylique dans le ballon qu'on chauffe tout doucement et quand l'alcool commence à bouillir, on introduit au moyen du tube à brome en mince filet le mélange sulfo-chromique ; et il se déclare une vive réaction ; à ce moment là, on peut arrêter le feu, car la chaleur dégagée par la réaction suffit pour maintenir le liquide en état d'ébullition. Quand tout le mélange sulfo-chromique a été ajouté on continue à chauffer jusqu'à ce qu'il ne distille plus rien.

Pendant la distillation la température s'est maintenue presque constante entre 87° — 88° et à la fin de l'opération on commence à sentir une légère odeur d'acide isobutyrique.

Le liquide ainsi obtenu, formé en majeure partie d'aldéhyde isobutyrique et d'eau, est décanté ; l'aldéhyde brut est séché sur du sulfate de magnésium et ensuite distillé.

La rectification de l'aldéhyde par distillation peut être faite avec une grande colonne Vigreux de 50 cm ; on évite ainsi l'entraînement de l'alcool isobutylique.

L'aldéhyde isobutyrique obtenu a bien passé à la distillation, entre 61° — 63° .

Comme matière desséchante j'ai employé au com-

mencement du sulfate de soude anhydre, mais je n'ai pas obtenu de bons résultats; ensuite j'ai employé le sulfate de magnésium anhydre, qui s'est montré excellent. J'ai évité l'emploi du chlorure de calcium, car ce produit a toujours une réaction alcaline et peut avoir une action condensante sur l'isobutanol qui eût troublé mes recherches ultérieures.

Le rendement le plus fort que j'ai pu obtenir a été de 52⁰/₀.

Comme agent d'oxydation j'ai employé aussi le bichromate de sodium, à cause de sa plus grande solubilité, mais le rendement n'a pas été plus grand que dans le cas du bichromate de potassium.

Les eaux-mères qui contiennent encore une forte quantité d'alcool isobutylique, et qu'on a grand intérêt à récupérer, sont chauffées à feu nu et on obtient un liquide qui contient en plus de l'alcool isobutylique, l'acide isobutyrique et aussi le produit d'éthérification, soit l'isobutyrate d'isobutyle.

Ce mélange de corps est agité avec du carbonate de potasse, plusieurs fois, dans le but d'éliminer l'acide isobutyrique et ensuite il est redistillé. J'ai pu ainsi récupérer jusqu'à 22⁰/₀ de l'alcool employé et l'alcool obtenu peut être introduit, tel quel, sans aucun inconvénient, dans une nouvelle opération d'oxydation.

CHAPITRE II

ETUDE DE L'ALDOLISATION DE L'ISOBUTANAL

a) CONDENSATION DE L'ISOBUTANAL SUR LUI-MÊME

Recherches antérieures

Depuis 1872, date de la première tentative de condensation de l'isobutanol par lui-même, plusieurs chimistes ont cherché à préparer cet aldol et leurs recherches ont continué jusqu'en 1909, mais constamment, sans doute, les rendements furent très faibles, car les auteurs n'en font pas mention, ou bien le produit était impur parce que, comme on le verra plus loin, avec les méthodes employées, il se forme presque toujours l'éther-sel du diisobutanol, dû à la superposition, à l'aldolisation, de la réaction de *Cannizzaro-Tistchenko*.

Comme nous l'avons dit plus haut, le premier essai de la condensation de l'isobutanol sur lui-même, a été fait en 1872, par *Anton Pheiffer* ⁽¹⁸⁾.

Cet auteur indique le mode de préparation de l'isobutanol et seulement à la fin, en quelques lignes, sans autres commentaires, il dit que l'isobutanol chauffé avec une solution de potasse caustique, semble se polymériser, en donnant un liquide jaune, ayant une odeur particulièrement aromatique et qui malheureusement ne montre pas un point d'ébullition fixe, la plus grande partie passant à la distillation, à la pression ordinaire entre 145° — 155°

Sept ans plus tard, en 1879, l'étude de la condensation de l'isobutanol a été reprise au laboratoire de l'Ecole Polytechnique de Stuttgart, par *Urech*.

Dans ses premières recherches, *Urech*⁽¹⁹⁾ employa, comme agent de condensation, le carbonate de potasse. Il fit la condensation, à la température ordinaire, et il chauffa jusqu'à 40°, tout en agitant. Après un jour, l'odeur de l'isobutanol avait disparu et la séparation du carbonate de potasse était faite au moyen de l'éther, qui dissolvait le produit condensé et laissait le carbonate de potasse libre.

Dans ces conditions, il trouva un produit qui à 24° avait la densité de 0,969 et qui d'après nos recherches, n'était que l'isobutyrate du triméthyl-2-2-4 pentanediol-1-3, pour lequel nous avons trouvé la densité de 0,952 à 20°.

Son produit étant soumis à la distillation sous la pression ordinaire, se décomposait, et *Urech* conclut que son nouveau corps devait avoir une formule qui correspondait à $(C^4H^8O)^n$ et que probablement pendant la distillation à la pression ordinaire il se produisait une décomposition.

Enfin pour essayer de se rendre compte de la nature de son produit de condensation, il le soumit aux agents d'oxydation, mais sans aucun résultat.

Un an plus tard, *Urech*⁽²⁰⁾ reprit l'étude de la condensation de l'isobutanol et, cette fois-ci, il prit le poids moléculaire de son produit et trouva la chiffre 211 (la théorie pour l'isobutyrate du triméthyl-2-2-4 pentanediol 1-3 est 216); c'est donc bien ce corps qu'il avait obtenu, mais il se lança dans des hypothèses sur la condensation de l'isobutanol et il en conclut que trois molécules d'isobutanol se condensaient pour donner un corps

de formule brute $C^{12}H^{24}O^3$, qui aussitôt perdait une molécule d'eau en donnant un produit de formule brute $C^{12}H^{22}O^2$, et il représenta le résultat final de la condensation par la réaction suivante :



enfin, il termina ses recherches en déterminant le poids moléculaire de ce nouveau produit par la méthode ébullioscopique *d'Hoffmann* et il trouva le chiffre 196,70, la théorie étant 198.

D'après les résultats obtenus par *Urech*, il est très probable qu'en chauffant il a provoqué une déshydratation de l'isobutyrate, car autrement on ne peut pas s'expliquer la réaction normale, jusqu'à un certain point, et ensuite anormale.

Lieben et ses élèves reprirent en 1881, au laboratoire de l'Université de Vienne (Autriche), l'étude de la condensation de l'isobutanol, non seulement sur lui-même, mais aussi avec d'autres aldéhydes, et le premier qui entreprit l'étude de la condensation de l'isobutanol sur lui-même fut *Fossek* ⁽²¹⁾ élève de *Lieben*.

Fossek employa comme agent de condensation l'acétate de soude, car il reconnut que cet agent se comportait mieux que l'acétate de potasse, qui paraissait moins énergique.

L'acétate de soude a été employé en solution concentrée et la condensation, effectuée en tube scellé, chauffé, pendant 60 — 70 heures, à une température de 150° ; pendant le chauffage le liquide prenait une teinte jeune brune et une odeur particulière.

Le produit condensé était entraîné par la vapeur d'eau et se sépara ainsi en deux portions :

- a) un produit entraînable par la vapeur d'eau ;
- b) un autre qui ne pouvait pas être entraîné.

Le premier produit fut distillé d'abord à la pression ordinaire et *Fossek* observa que, jusqu'à 120°, il donnait un peu d'eau et qu'au dessus de cette température, le distillat possédait franchement l'odeur de l'isobutanal dans le ballon il se produisait une résinification car le produit jaunissait.

La portion qui passait après 130° fut de nouveau distillée dans un vide de 18^m/_m, en retenant la portion qui distillait entre 50°—70°.

Enfin sur cette dernière portion *Fossek* fit une nouvelle distillation à la pression ordinaire et il obtint un liquide qui passait entre 149°—151°.

Le liquide, séché sur du chlorure de calcium, fut analysé et *Fossek* conclut qu'il avait affaire à l'aldéhyde éthylénique du diisobutanal, donc deux molécules d'isobutanal se sont condensées avec perte d'une molécule d'eau, en engendrant l'aldéhyde éthylénique conforme à l'équation :



Fossek soumit ensuite son corps à diverses réactions, pour bien établir la fonction aldéhyde.

Le deuxième produit, non entraînable à la vapeur d'eau, fut soumis par *Fossek* à la distillation ordinaire, mais il s'aperçut que son produit se décomposait ; il le distilla ensuite sous une pression réduite (18^m/_m) et le produit passait entre 136°—138° en donnant un liquide incolore, peu fluide, ayant une odeur forte et une saveur amère, insoluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool et l'éther.

En faisant l'analyse élémentaire, il conclut que le produit obtenu correspondait à un polymère de l'isobu-

tanal et sans chercher plus loin il crut avoir obtenu l'aldol ; mais, en réalité, ce n'était que l'éther-sel du diisobutanal, qui provenait, conformément à la réaction de *Cannizzaro-Tischenko*, de la condensation d'une molécule de diisobutanal, avec une molécule d'aldéhyde isobutyrique.

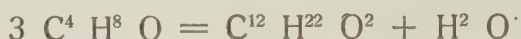
En résumé, la condensation tentée par *Fossek* sur l'isobutanal, en employant comme agent de condensation une solution concentrée d'acétate de soude à une température assez élevée a donné naissance à deux corps : l'aldéhyde éthylénique et l'éther-sel du diisobutanal, donc il n'y a pas eu apparemment formation d'aldol.

En 1882, *Fossek* ^(22 et 23) reprit la condensation de l'isobutanal en employant comme agent de condensation la potasse alcoolique et il obtint presque quantitativement un corps répondant à la formule $C^8 H^{18} O^2$, qui passait, à la pression ordinaire, entre 222^0 — 223^0 , cristallisait et fondait à 51^0 5, et qui n'était autre chose que le glycol : Triméthyl — 2-2-4 pentanediol 1-3 et un troisième corps qui correspondait à la formule $C^8 H^{16} O^3$, qui serait un acide, qui cristallisait en une poudre blanche, difficilement soluble dans l'eau et dans l'éther, très soluble dans l'alcool, non entraînable à la vapeur d'eau et fusible à 92^0 .

Dans son mémoire il ne donna aucun détail (par exemple le rendement) sur cet acide-alcool, qui provient de l'oxydation du glycol mentionné plus haut.

Presque en même temps que *Fossek*, la condensation de l'isobutanal fut étudiée par *W. H. Perkin* ⁽²⁴⁾ en Amérique. Il employa comme agent de condensation la potasse caustique alcoolique, dans des conditions analogues à celles de *Fossek*.

W. Perkin fit deux séries d'essais. Dans la première série il se servit d'une solution diluée de potasse alcoolique et obtint un produit incolore, distillant entre 154° — 157° , à la pression ordinaire, possédant une odeur éthérée et répondant à la formule brute $C^{12} H^{22} O^2$. Il proviendrait, d'après l'auteur de la condensation de trois molécules d'isobutanal avec perte d'une molécule d'eau conformément à l'équation :



et serait probablement le même que celui obtenu par *Urech*, les deux corps ayant presque le même point d'ébullition ⁽²⁰⁾.

À la lumière de nos propres expériences, nous pouvons expliquer les résultats d'*Urech* et de *Fossek* de la manière suivante : deux molécules d'isobutanal se condensent pour donner naissance à l'aldol, lequel, en présence de la potasse et à une température assez élevée, se déshydratait en produisant l'aldéhyde éthylénique ; celui-ci, rencontrant un excès d'isobutanal, se condensait de nouveau avec lui d'après la réaction de *Cannizzaro-Tit-schenko*.

W. Perkin fit aussi une autre série de condensations, mais cette fois-ci, il employa de grandes quantités de potasse alcoolique, à une haute température et obtint une série de produits de condensation très intéressants et auxquels il trouva les formules et les constantes suivantes :

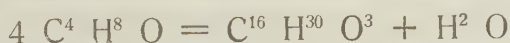
	Formule	P. E.	Pression
1	$C^{16} H^{30} O^3$?	190-200	} distillés à la pression ordinaire
2	$C^{20} H^{38} O^4$	223-225	
3	$C^{24} H^{44} O^4$	250-255	
4	$C^{28} H^{48} O^3$	227-229	100 ^m / _m

Sur le produit obtenu par l'action d'une petite quantité de potasse et qui correspondait à la formule $C^{12} H^{22} O^2$, *Perkin* fit réagir l'hydrogène naissant et obtint un nouveau produit, auquel il attribua la formule $C^{12} H^{26} O^2$; ce corps distillait, à la pression ordinaire, entre 170 -- 175°.

On voit que le procédé de condensation employé par *W. Perkin*, a conduit cet auteur à obtenir une série de corps, plus ou moins bien indentifiés, qui ne représentent vraisemblablement que des poymères, produits par une action prolongée de la potasse à une température assez élevée.

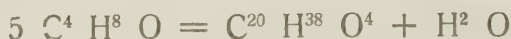
Perkin ne donna pas la formule développée d'aucun de ces corps; la seule constatation que l'on trouve dans son mémoire, c'est que la condensation se fait par perte d'eau; ainsi explique-t-il les formules du tableau ci-dessus par des réactions simples.

Le corps représenté par la formule 1 proviendrait de la condensation de quatre molécules d'isobutanal par perte d'une molécule d'eau, suivant l'équation :



Le corps représenté par la formule 2 proviendrait de

la condensation de cinq molécules d'isobutanal, avec perte d'une molécule d'eau, conformément à l'équation :



Le composé $\text{C}^{20} \text{ H}^{38} \text{ O}^4$ posséderait deux fonctions alcool, car *Perkin* fit réagir l'anhydride acétique et obtint un éther mono-acétique de formule brute $\text{C}^{22} \text{ H}^{40} \text{ O}^5$, et distillant, sous la pression ordinaire, entre $240-242^\circ$; et un éther diacétique de formule brute $\text{C}^{24} \text{ H}^{42} \text{ O}^6$, qui bouillait entre $248 - 252^\circ$, à la pression ordinaire.

Le corps représenté par la formule 3 proviendrait de la condensation de six molécules d'isobutanal, avec perte de deux molécules d'eau :



Enfin le corps représenté par la formule 4 proviendrait de la condensation de sept molécules d'isobutanal avec perte de quatre molécules d'eau :



Ce dernier corps n'a pas pu être distillé à la pression ordinaire.

Jusqu'en 1895 personne ne s'est plus occupé de la condensation de l'isobutanal, et à cette date *G. Urbain* ⁽²⁶⁾ reprit la question.

Il employa comme agent de condensation une dissolution de soude alcoolique à 5%, en opérant à la température ordinaire.

G. Urbain mélangea l'aldéhyde avec la solution de soude et laissa le tout, en repos, 12 heures. Il enleva l'alcool et la soude par distillation et par lavage à l'eau ;

et le produit de la réaction fut distillé, d'abord, à la pression ordinaire. Mais comme il s'aperçut que son produit se décomposait, il reprit la distillation dans le vide et il sépara trois portions, sous 15 ^m/_m de pression.

- a) jusqu'à 110°
- b) 110° à 150°
- c) au-dessus de 150°.

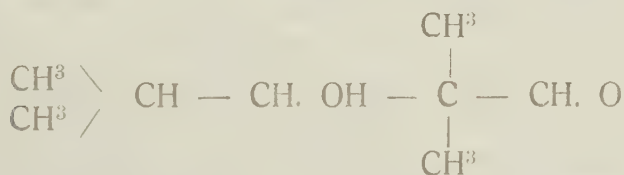
La première portion fut de nouveau distillée à la pression ordinaire et donna un produit bouillant vers 140°, c'était donc l'aldéhyde éthylénique, déjà obtenu par Fossek ⁽²¹⁾ en condensant par l'acétate de soude en tube scellé.

La seconde portion, distillée sous un vide de 14^m/_m, passait entre 125 — 130° et répondait à la formule brute C⁸ H¹⁶ O², et l'auteur la considéra comme un aldol.

La troisième portion qui passait au-dessus de 150°; ne fut pas étudiée.

Dans la deuxième partie de son mémoire, M. G. Urbain fit une remarque :

Si l'on évite, dans la préparation, toute élévation de température et si l'on a soin d'éliminer la soude par un courant d'acide carbonique, avant de chasser l'alcool au bain-marie, on obtient, à 95°, sous la pression de 14^m/_m, une huile absolument incolore, qui *répond également à la formule d'un aldol* et qui n'est autre chose que le triméthyl-2-2-4 pentanol-3 al-1.



Il constate que le rendement trouvé est très mau-

vais parce que cet aldol est très altérable au contact des alcalis.

Ainsi d'après le mémoire de *M. G. Urbain* l'isobutanal, en se condensant sous l'influence de la soude alcoolique, engendrait deux aldols.

En réalité il n'y en a qu'un seul, le second qui distille, sous $14^m/m$ à 95^0 ; le premier, comme nous l'avons établi, n'est autre chose que l'éther-sel correspondant, l'isobutyrate d'isobutyle résultat de la superposition, à l'aldolisation, de la réaction *Cannizzaro-Titschenko*.

C'était la première fois qu'en condensant l'isobutanal, on obtenait des traces d'aldol.

Le travail de *M. G. Urbain* publié en 1895, remit de nouveau en discussion la condensation de cet aldéhyde et nous voyons qu'un an plus tard, l'étude est reprise au laboratoire de *Lieben*, à Vienne (Autriche); c'est ainsi qu'en 1896, *Franke* ⁽²⁸⁾ reprend la préparation de l'aldol en employant comme agent de condensation une solution de soude alcoolique à $5^0/10$.

Franke fit deux essais. Le premier fut fait à la température ordinaire et il obtint un produit qui distillait, sous $14^m/m$, entre $120 - 122^0$, en donnant un corps huileux cristallisé qui n'était autre chose que le glycol triméthyl-2-2-4 pentanediol-1-3.

Le deuxième essai fut fait en refroidissant avec de la neige carbonique, et, cette fois, il obtint l'aldol.

En même temps que *Franke* et au même laboratoire, *Brauchbar* ⁽²⁹⁾ fit la condensation de l'isobutanal en employant comme agent la potasse caustique en solution concentrée et en opérant à la température ordinaire.

Il mélangea des quantités égales d'isobutanal et de potasse caustique concentrée et les enferma dans un vase bien bouché, lequel fut agité, de temps en temps,

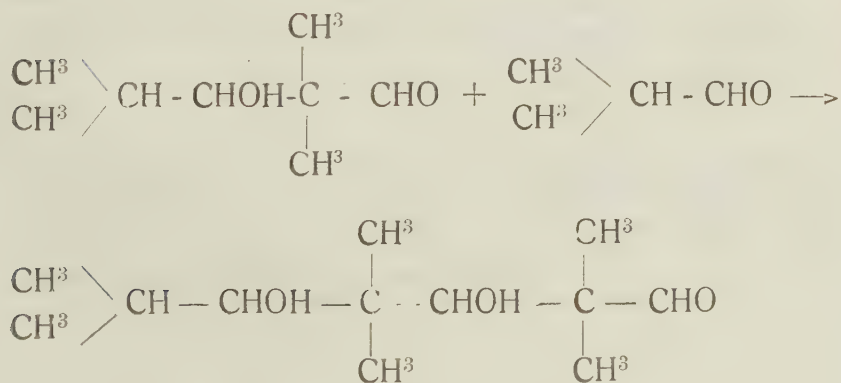
pendant six semaines. Il obtint un produit qui, distillait dans un bon vide entre 90—120°. L'analyse élémentaire donna des chiffres correspondant à la formule $C^4 H^8 O$ et il conclut que son produit n'était autre chose que l'aldol ($C^4 H^8 O$)².

En même temps, *Brauchbar* ⁽³⁰⁾ fit la condensation en employant la potasse caustique diluée, toujours en vase clos, et la durée de l'opération fut de 14 jours. Il conclut dans son mémoire qu'il avait pu obtenir ainsi un mélange d'aldol, de glycol correspondant et d'acide isobutyrique.

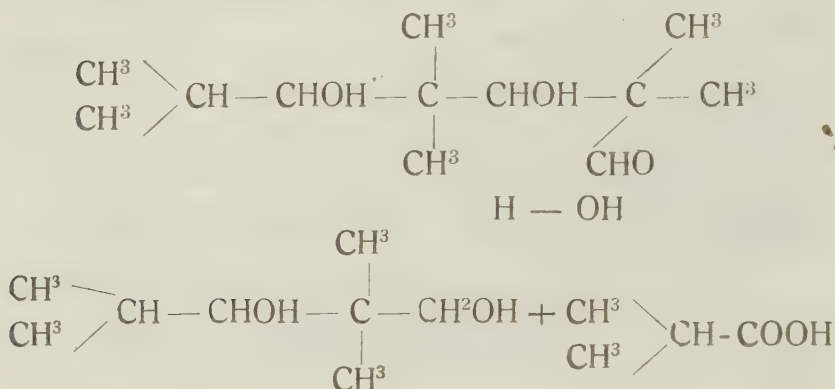
Il y a eu sûrement formation de l'éther-sel qui, sous l'influence de la potasse, s'est saponifié et dédoublé en glycol et acide isobutyrique.

M. Brauchbar et *Léopold Kohn* ⁽³¹⁾ reprirent systématiquement, en 1896, l'étude de la condensation de l'isobutanol.

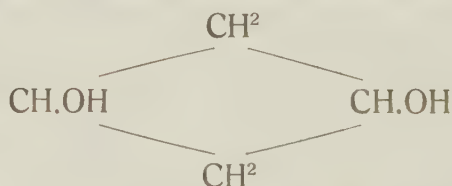
Ils se demandèrent de quelle façon l'aldol peut se combiner avec une troisième molécule d'aldéhyde. Ils supposèrent d'abord que l'aldol, qui se forme dans la première phase, se condense avec une autre molécule d'isobutanol pour donner un composé possédant une fonction aldéhyde et deux fonctions alcool :



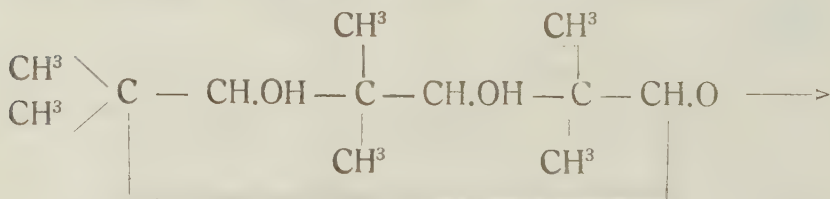
Ce corps, d'après leurs opinions, peut, sous l'influence de la potasse caustique, se dédoubler en donnant le glycol, obtenu auparavant par les autres expérimentateurs, et l'acide isobutyrique d'après la réaction suivante :

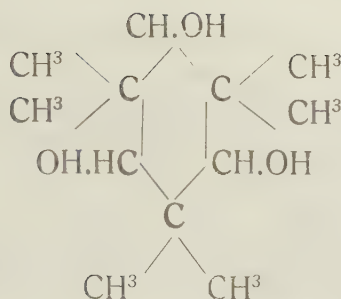


En se basant sur l'observation faite par *Ad. Wurtz* ⁽³²⁾ sur la formule de constitution de l'aldol ordinaire, chauffé, auquel il attribuait une formule cyclique,



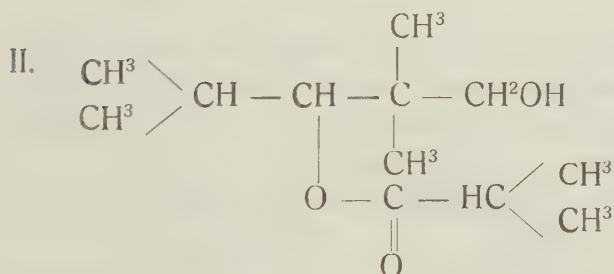
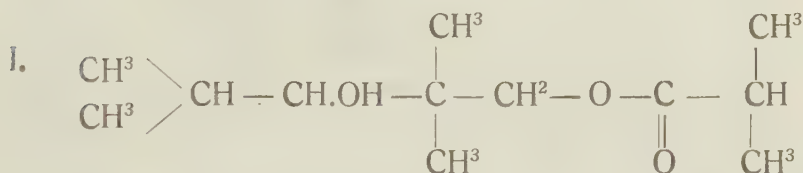
Max Brauchbar et *Léop. Kohn* proposèrent d'attribuer au produit de condensation de trois molécules d'aldéhyde isobutyrique la formule cyclique suivante :





et le nommèrent Hexaméthyl-hexaméthylène - S - Triol.

Mais, comme leur produit, sous l'action des agents alcalins se décomposait, pour donner naissance à de l'acide isobutyrique, ils crurent ensuite que leur corps ne pouvait avoir qu'une forme acyclique et qu'il devait avoir une de ces formes isomères :



La formule 1 représente exactement la réaction de *Cannizzaro-Titschenko*, due à la condensation d'une troisième molécule d'aldéhyde avec l'aldol formé dans la première phase de la condensation.

Brauchbar et *Kohn* ont fait plusieurs essais de condensation :

1) Ils ont condensé l'isobutanal en employant comme agent l'acétate de soude, en solution saturée, et ils chauffèrent, en vase clos 100 heures, à 180° . A l'ouverture du vase, ils n'observent pas de pression, le liquide possède une teinte jaune et ils obtiennent les chiffres suivants :

— Aldéhyde isobutyrique employé . . . 90 gr.

— Produit distillable 80 gr.

donc 10 gr. restés avec l'agent de condensation.

Sur les 80 gr. de produit ils trouvèrent 27 gr. d'aldéhyde non condensé ; ils soumièrent le reste de 53 gr., à la distillation dans le vide et ils obtinrent quatre fractions :

a) Portion qui passe entre $50 - 70^{\circ}$. . . 20 gr.

b) " " " " $70 - 130^{\circ}$. . . 9 gr.

c) " " " " $130 - 140^{\circ}$. . . 23 gr.

d) " " " au-dessus de 140° . . . 1 gr.

La première portion, $50 - 70^{\circ}$, est formée par l'aldéhyde éthylénique $C^8 H^{14} O$.

La deuxième portion, $70 - 130^{\circ}$, fut négligée.

La troisième partie, $130 - 140^{\circ}$; fut distillée de nouveau et donna un produit distillant sous $16^m/m$ à 134° , et, à la pression ordinaire entre $250 - 252^{\circ}$, sans décomposition c'était l'éther-sel.

Le résultat de la condensation était ainsi :

Aldéhyde éthylénique 25,05%.

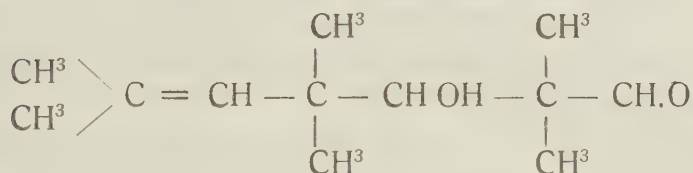
Ether-sel du diisobutanal . . 25,55% ils n'ont donc pu obtenir l'aldol.

En 1903, *Félix M. A. Kirchbaum* ⁽³³⁾ reprit la même étude en employant comme agent de condensation, une solution de potasse à 50%.

Il enferma dans un tube, 10 cc d'isobutanal avec 5 cm³ de potasse caustique à 50% et chauffa pendant

40 heures à une température de 125 — 130°. Le produit de la réaction fut repris par l'éther pour séparer le composé organique et la solution lavée plusieurs fois à l'eau, puis desséchée au moyen du sulfate de sodium. Il distilla ensuite son produit sous un vide de 17^m_m, et obtint un corps bouillant entre 130 — 138°. D'après l'analyse il crut avoir trouvé l'éther-sel du diisobutanal.

Nos recherches nous ont démontré que le corps, obtenu par *Félix Kirchbaum*, ne correspondait pas du tout à l'éther-sel du diisobutanal; ce n'était autre chose qu'un aldol éthylénique, provenant de la condensation de l'aldéhyde éthylénique du diisobutanal avec une nouvelle molécule d'isobutanal et qui correspond à la formule :



Dans un autre essai de condensation, *F. Kirchbaum* enferma, dans une bouteille à champagne, 70 gr. d'isobutanal avec 43 cm³ de potasse à 50% et ensuite à 60°, pendant 55 heures, en agitant de temps en temps. Il obtint par la distillation 30 gr. d'éther-sel du diisobutanal et 11 gr. d'aldol, donc un rendement de 15,7% sur l'aldéhyde.

Dans une troisième condensation il employa 41 gr. d'aldéhyde isobutyrique et 25 cm³ de potasse, à 50% et chauffa seulement à 40° pendant 75 heures, il obtint 15,5 gr. d'éther-sel du dimère et 10 gr. d'aldol, donc un rendement de 38% en éther-sel et 24% en aldol. (Ce rendement est tel qu'on le trouve dans le mémoire

original, en réalité, un rendement de 37,80% en éther-sel et de 22,9% en aldol).

Dans un quatrième essai il condensa 60 gr. d'isobutanal par 80 gr. de potasse caustique solide, sans autre dissolvant, et même la potasse fut chauffée, au préalable pour éliminer toute trace d'eau; il chauffa le mélange, à 65°; après quelque temps l'aldéhyde prit une teinte jaune et l'odeur d'isobutanal disparut. Le produit de la réaction fut lavé à l'eau il obtint 52 gr. d'une huile jaune, qui passa, à la distillation à 118°, sous un vide de 10^m_m.

Le corps ainsi obtenu fut chauffé pendant trois heures à 265° dans un bain d'alliage de Wood et ensuite distillé à la pression ordinaire, passant à 250°.

De l'analyse, il conclut que le produit formé n'était autre chose que l'éther-sel du diisobutanal, avec un rendement de 86,6%.

En plus de ces essais, faits à chaud, *F. Kirchbaum* fit encore deux condensations à la température ordinaire. Ainsi, dans la première opération il employa 143 gr. d'isobutanal avec une solution concentrée de potasse. Après 17 jours, il lava son produit et ensuite il le distilla dans le vide, 50 gr. d'aldéhyde n'étaient pas condensés. Il trouva 18 gr. d'éther-sel, donc un rendement de 12%, 10 gr. d'aldol qui s'était décomposé et il ne put distiller que 61 gr. d'aldol, donc un rendement en aldol de 41,9%.

Il trouva pour son aldol les points d'ébullition suivants :

Pression :	P. E.
10 ^m / _m	108—110°
11 ^m / _m	111—113°
15 ^m / _m	122—124°

Je dois mentionner, tout de suite, que l'aldol pur que j'ai préparé, a pour point d'ébullition $95-96^{\circ}$ sous 14^m_{mm} . *Franke* ⁽³⁴⁾ a trouvé 96° sous 16^m_{mm} ; il y a donc une différence de plus de 20° entre l'aldol pur et l'aldol de *F. Kirchbaum*.

Enfin, le même chimiste fit une dernière opération en employant la potasse anhydre solide, dans la proportion de 80 gr. pour 60 gr. d'isobutanol, et condensa pendant 28 jours, il obtint 48 gr. de produit condensé dont: 39 gr. d'éther-sel dimère et 9 gr. d'aldol, donc un rendement de $81,23\%$ d'éther-sel et $18,75\%$ d'aldol sur le produit condensé ou 65% d'éther-sel et 15% d'aldol par rapport à l'aldéhyde employé.

Je tiens à remarquer, avant tout autre commentaire, que pour l'identification de ses produits, *F. Kirchbaum* et, presque tous ses prédécesseurs mentionnés, se sont basés seulement sur l'analyse élémentaire et sur le point d'ébullition observé dans le vide.

En résumé, *F. Kirchbaum* fit deux sortes d'essais, à chaud et à la température ordinaire, en employant la potasse à 50% , et dans deux essais la potasse solide.

En employant la potasse à 50% il obtint les résultats suivants:

a) A la température de $125-130^{\circ}$, pendant 40 heures, l'éther-sel.

b) A la température de 60° , pendant 55 heures, de l'éther-sel et $15,7\%$ d'aldol.

c) A la température de 40° , pendant 75 heures, 38% d'éther-sel et 24% d'aldol.

d) En opérant à la température ordinaire, 12% d'éther-sel et $41,9\%$ d'aldol.

En employant la potasse solide, les résultats furent les suivants :

e) A la température de 65° , il trouva seulement 86,6% d'éther-sel.

f) A la température ordinaire, il obtint 81,23% d'éther-sel et 18,75% d'aldol, calculés sur le produit condensé, ou 65% d'éther-sel et 15% d'aldol sur l'isobutanol employé. Dans son mémoire *Kirchbaum* donne ce rendement en le calculant sur la produit de condensation obtenu.

Il est bien étonnant que *F. Kirchbaum* obtienne ces résultats par la potasse caustique à 50%, sans trouver en même temps des produits de condensation et de déshydratation.

Dans les essais que nous avons faits sur la condensation de l'isobutanol sur lui-même et avec les autres aldéhydes nous avons trouvé, même avec des rendements assez notables, des produits de déshydratation, et parmi les méthodes employées pour obtenir les aldéhydes éthyléniques nous pouvons citer celle basée sur la propriété déshydratante de la potasse à forte concentration.

De plus, nous avons pu constater, dans de multiples essais et avec divers agents de condensation, qu'on ne peut pas obtenir l'aldol ni même ses traces, si on opère à une température de quelques degrés seulement au-dessous de zéro; il faut opérer au voisinage de -15° et même au-dessous de cette température, pour obtenir l'aldol presque pur avec de bons rendements. En outre, l'action de l'agent de condensation doit être de courte durée, car autrement on obtient le produit de déshydratation de l'aldol, sous l'influence prolongée de l'agent de condensation, et des résines. Aussi, je crois que ces multiples et très intéressants essais ne peuvent être envisagés que comme des variantes du mode d'obtention de l'éther-sel.

Comme nous avons refait une partie du travail exé-

cuté par *F. Kirchbaum*, nous reviendrons plus loin sur la discussion du mémoire de ce chimiste.

En 1904, *Peter Hermann* ⁽³⁵⁾ reprit lui aussi la condensation de l'isobutanal, en employant comme agent de condensation le lait de chaux.

Cet agent de condensation n'était pas nouveau, car le lait de chaux fut déjà employé, auparavant, par plusieurs expérimentateurs.

Ainsi *Butlerow* ⁽³⁶⁾ l'a employé à la condensation du trioxyméthylène, engendrant le méthylérytane.

Par l'action du lait de chaux sur le trioxyméthylène *Loew* ^(37,39) et *Emile Fischer* ^(40,41) ont obtenu un sucre réducteur et fermentescible appelé formose, et *Tollens* et *Wigand* ^(42,43) en condensant l'aldéhyde formique avec l'éthanal, au moyen du lait de chaux, obtinrent la pentaérythrite C (CH²OH)⁴; donc cet agent de condensation a été employé surtout pour la synthèse des sucres.

Peter Hermann mélangea l'aldéhyde isobutyrique avec deux volumes d'eau de chaux, en agitant fortement, pendant 12 heures. La liqueur fut reprise par l'éther et la solution éthérée fut lavée plusieurs fois à l'eau, puis séchée au moyen du chlorure de calcium. Le produit distilla intégralement entre 123-125⁰, sous 15^{mm} |_m.

L'analyse élémentaire conduisant à la composition C⁴H⁸O, *P. Hermann* conclut que le produit obtenu n'était autre chose que l'aldol.

En réalité, le véritable aldol bout 30⁰ plus bas. L'auteur reprit encore une fois ses expériences, mais cette fois au lieu d'eau de chaux il employa le lait de chaux, soit un volume d'aldéhyde pour deux volumes de lait de chaux; le mélange réactionnel fut agité pendant 48 heures. Il fit l'extraction au moyen de l'éther et sépara ainsi son mélange en deux.

A) La solution étherée fut lavée à l'eau, séchée sur du sulfate de sodium et donna d'abord à la pression ordinaire, 11 gr. d'isobutanol non condensé, puis sous un vide de $10^m/m$ quatre produits :

- | | | | | | | |
|----|------------|-------|---|--------------------|-----------|--------|
| 1) | P. E . . . | 111 | — | 112 ⁰ | | 8 gr. |
| 2) | — . . . | 116,5 | — | 117,5 ⁰ | | 20 gr. |
| 3) | — . . . | 117,5 | — | 125 | | 4 gr. |
| 4) | — . . . | 125 | — | 135 | | 7 gr. |

En faisant l'analyse du premier et du deuxième produit, il en conclut que c'était l'aldol; le 4^e produit, 125-135⁰, était formé par de l'éther-sel du diisobutanol, car par saponification à l'aide de la potasse alcoolique il donnait le glycol correspondant et l'isobutyrate de potasse.

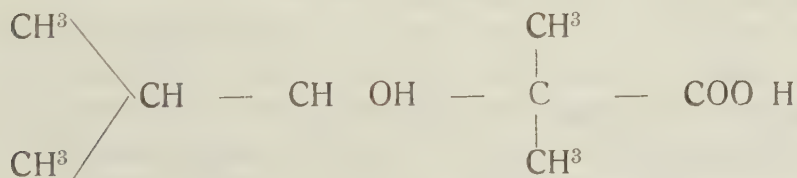
B) La solution aqueuse montrait une réaction alcaline et contenait un sel organique de calcium. Il traita cette solution par de l'acide phosphorique et ensuite reprit par l'éther. Cette solution, après séparation et séchage au sulfate de sodium, fut distillée à la pression ordinaire et donna un produit passant entre 149-151⁰, qui n'était autre chose que l'acide isobutyrique, identifié par son sel d'argent.

Donc, en résumé, la condensation de l'isobutanol au moyen du lait de chaux engendrait l'aldol, l'éther-sel trimère et l'acide isobutyrique; néanmoins, je doute que les produits qui passaient, sous $10^m/m$, entre 111-117,5⁰, fussent formés par l'aldol, car ce produit a un point d'ébullition beaucoup plus bas, sous $8^m/m$, il distille entre 84-85⁰. Ce produit présente donc avec l'aldol, le même écart que celui de l'expérience précédente et il est très probable qu'il n'a eu entre les mains, que l'éther-sel, car nos recherches nous ont prouvé que cet éther-sel, à l'état

pur distille sous un vide de 6 mm entre 104-106°, tandis que l'auteur viennois a trouvé que son produit distillait sous 10 mm , entre 111-112-117,5°.

Le dernier qui s'est occupé de la condensation de l'isobutanal a été *K. Taipale* ^(44,45) en employant comme agent de condensation le cyanure de potassium.

Il employa 25 gr. d'aldéhyde isobutyrique, sur lequel il fit réagir 2 gr. de cyanure de potassium, en chauffant au bain-marie pendant 8-10 heures. Ensuite il reprit avec beaucoup d'éther et le distillat fut ensuite réctifié dans le vide; il obtint ainsi un produit bouillant à 127-129°, sous une pression de 14 mm , et il reconnut que c'était l'éther-sel du diisobutanal ayant comme formule brute $(\text{C}^4 \text{H}^8 \text{O})^3$; il obtint ce corps avec un rendement de 40 %, en même temps, il obtint un peu d'aldol, qu'il identifia par son oxime, qui bout, sous un vide de 16 mm , à 140°, et aussi par l'acide correspondant :



un corps solide, fondant entre 93-94°.

Il conclut dans son mémoire qu'en faisant réagir sur l'isobutanal le cyanure de potassium, il se forme dans la première phase, l'aldol de cet aldéhyde, qui aussitôt se condense avec une troisième molécule d'aldéhyde pour donner naissance à l'éther-sel du diisobutanal.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant, avant d'exposer notre travail, de faire ce compte-rendu des recherches déjà faites sur la condensation de l'isobutanal, car on a vu que les nombreux chimistes qui se sont occupés

de cette question n'ont pas pu arriver à résoudre d'une façon précise la préparation de cet aldol. Grâce à la méthode que nous avons employée, nous avons pu surmonter les difficultés, et arriver à obtenir l'aldol tout à fait pur, avec des rendements satisfaisants et aussi, grâce à sa pureté, lui déterminer, pour la première fois ses constantes physiques.

Etude de la condensation de l'isobutanal.

La méthode utilisée par nous a été celle que MM. *Grignard et Reif* avaient employée pour la préparation du diéthanal.

Cette méthode consiste à faire la condensation en deux phases, la première étant constituée par l'aldéhyde, dissous dans un solvant et la deuxième l'agent de condensation, dissous de même dans un autre solvant, qui ne doit pas être miscible au premier.

Pour dissoudre l'aldéhyde, nous avons employé l'éther ordinaire et nous avons utilisé comme agents de condensation la potasse ou la soude caustique, le carbonate de potasse et la baryte hydratée, dissous dans l'eau, solvant non miscible à l'éther.

L'appareillage de cette méthode est très simple, un flacon à tubulure inférieure et une machine à agiter.

Nous avons fait toute une série de condensations de l'isobutanal, en modifiant les divers facteurs, pour nous rendre compte, quelle influence peut avoir chacun d'eux sur la nature du produit obtenu, ou sur le rendement, de plus, nous avons étudié l'influence de la température de condensation facteur extrêmement important dont n'ont pas assez tenu compte les précédents expérimentateurs.

La majeure partie de ces chimistes, en se basant

sur l'aldolisation des autres aldéhydes à chaîne normale, crurent que les choses allaient se passer de même avec l'isobutanal, qui au point de vue de la chaîne diffère de l'éthanal, du propanal ou du butanal.

C'est en étudiant, pas à pas les conditions nouvelles résultant de cette constitution spéciale que nous avons pu obtenir des rendements assez satisfaisants.

Premier essai de condensation de l'isobutanal

Dans le premier essai, nous avons employé :

100 gr. d'aldéhyde isobutyrique bouillant entre 61-63°.

100 cc. éther ordinaire.

40 cc. potasse caustique à 15⁰/₁₀.

L'opération de la condensation a été conduite de la façon suivante :

Nous avons dissous l'aldéhyde isobutyrique dans l'éther ordinaire et versé le tout dans le flacon tubulé qui a été couché dans une boîte en zinc, sur la machine à agiter. Dans la tubulure inférieure du ballon, nous avons mis un thermomètre, construit spécialement pour cet usage et qui avait la division zéro assez haute, dans le but d'observer facilement la température sans avoir besoin d'arrêter la machine, pendant toute la durée de la condensation.

Dans le goulot du récipient nous avons fixé au moyen d'un bon bouchon un tube en verre recourbé deux fois à angle droit et en liaison au moyen d'un petit tube en caoutchouc lavé, au préalable, à l'éther, avec une burette graduée qui contenait l'agent de condensation, c'est à dire la potasse caustique à 15⁰/₁₀.

Au dessus de la boîte, nous avons placé au milieu et horizontalement un tube en verre percé de trous légè-

rement divergents permettant d'arroser continuellement le flacon; une trop grande élévation de température peut en effet entraîner la formation de polymères et une résinification plus ou moins avancée du produit.

La machine était agitée électriquement, mais dans quelques condensations faites ultérieurement nous avons été obligé d'agiter à la main pour obtenir une agitation suffisante.

L'appareil ainsi monté, nous avons fait couler de l'eau d'arrosage qui s'évacuait par un tube de décharge; grâce à l'agitation, on arrive rapidement à l'équilibre de température qui se trouvait à 10^0 dans cette expérience. Nous avons alors ajouté, au moyen de la burette 10 cmc. de potasse sensiblement à la même température et que aussitôt le thermomètre montait de 2^0 , il y avait donc une réaction chimique, mais assez peu énergique; après 15 minutes la température redescendait à 10^0 ; et on ajoutait encore 10 cc. de potasse; aussitôt la température s'élevait à nouveau de deux degrés, puis au bout de 15 minutes, la température descendait de nouveau à 10^0 . Par une nouvelle addition de 10 cc. de potasse, le thermomètre ne montait que d'un degré; la réaction était donc presque finie. Au bout de dix minutes, la température étant revenue à 10^0 , on ajoutait encore 10 cc. de potasse et cette fois la température ne montait plus, la réaction était donc terminée apparemment, mais cependant nous avons continué à agiter encore pendant 25 minutes.

Malgré cette durée d'agitation assez longue, l'odeur de l'isobutanol persiste encore, ce qui montre que l'aldéhyde ne se condense pas intégralement; et d'ailleurs dans tous les essais que nous avons faits, pour préparer, soit le diisobutanol, soit d'autres aldols mixtes, nous n'avons pu arriver à obtenir une condensation tout à fait complète.

A la fin de l'agitation la température était de 10°5. Il faut maintenant opérer aussi vite que possible pour empêcher toute action déshydratante ou résinifiante de la potasse.

Tout le produit est placé ensuite dans une boule à décanter pour séparer la potasse, puis celle-ci est lavée plusieurs fois à l'éther, pour lui enlever tout produit dissous. Les solutions éthérées sont réunies et on neutralise par agitation avec une solution diluée d'acide acétique, en se servant, comme indicateur, du papier de tournesol bleu.

Il importe que la neutralisation soit complète pour éviter toute réaction ultérieure au moment de la distillation.

La solution éthérée, est soigneusement lavée au bicarbonate de sodium, en solution saturée, puis séchée au moyen de sulfate de magnésium anhydre.

La solution éthérée est filtrée et l'éther est chassé au bain-marie; il entraîne avec lui l'aldéhyde non condensé.

Le produit condensé, est soumis à la distillation dans le vide car, à la température ordinaire, il se décompose intégralement en isobutanal.

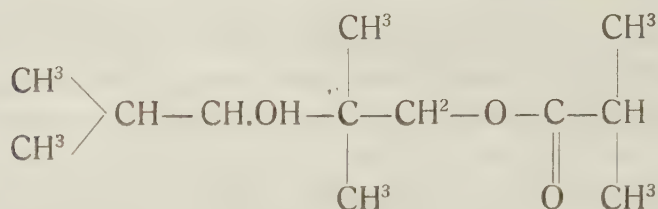
Au début de la distillation, cependant jusqu'à ce que la thermomètre monte, une partie du produit condensé se décompose; mais ensuite, presque tout le produit distille entre 121—123° sous un vide de 13 $\frac{m}{m}$.

Sur 100 gr. d'isobutanal soumis à la condensation nous avons obtenu 58 gr. de produit condensé, donc un rendement brut de 58%, en admettant provisoirement que la condensation se fait sans perte d'eau.

En redistillant le produit précédent nous avons obtenu 52 gr. de substance, le reste 6 gr. correspond à une légère décomposition et aux pertes inévitables.

Le produit de condensation obtenu ne correspondait

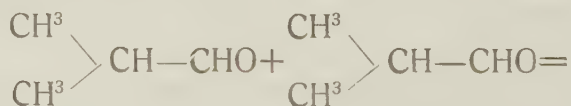
pas à l'aldol cherché, mais à l'éther-sel du diisobutanol ou isobutyrate du triméthyl-2-2-4 pentanediol-1-3, correspondant à la formule $(C^4 H^8 O)^3$ ou à la formule développée.



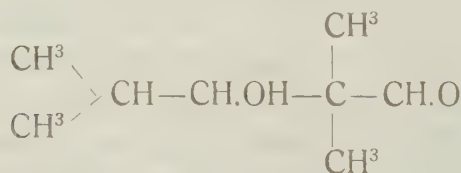
C'est ce composé obtenu par tous les chimistes dans la condensation de l'isobutanol qui a été confondu par la plupart d'entre eux avec l'aldol. Il est le résultat de la réaction de *Cannizzaro-Titschenko*, sur le mélange d'aldol et d'isobutanol.

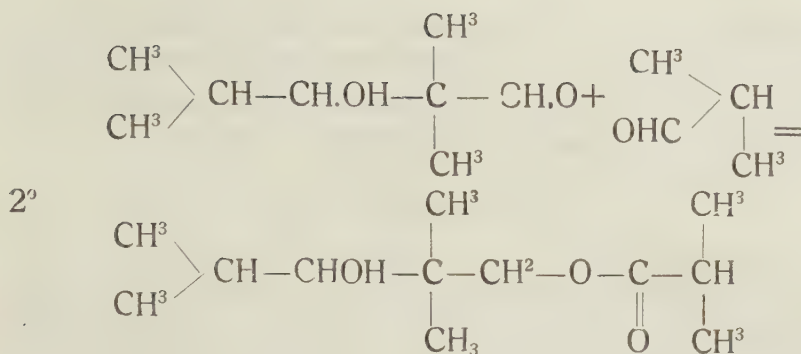
Donc, la réaction obtenue dans l'expérience précédente se passe en deux phases :

Dans la première : 2 molécules d'aldéhyde isobutyrique se condensent pour donner naissance à l'aldol, lequel si les conditions ne sont pas favorables pour rester dans cet état, se condense de nouveau avec une nouvelle molécule d'isobutanol pour engendrer l'éther-sel correspondant.



1)





2^e Essai

Dans la deuxième série de condensations nous avons changé la concentration de la potasse caustique et la température.

Nous avons employé :

100 cc. d'isobutanal ;

100 cc. d'éther ordinaire ;

40 cc. de potasse caustique à 20⁰/₀.

Le mélange d'aldéhyde et d'éther a été refroidi, avant de commencer à ajouter la potasse, à l'aide de glace et d'eau, pour l'amener au voisinage de zéro.

L'opération de la condensation a duré 50 minutes, la potasse étant ajoutée, comme dans les premiers essais, par portions de 10 cmc.

La température pendant toute la durée de la condensation a varié entre +1⁰ et +2⁰.

Le rendement brut a été de 52⁰/₀, donc plus petit que dans la première série de condensations, mais les produits obtenus sont différents.

La distillation, sous un vide de 8^m/_m nous a donné deux produits : de l'aldol 11 gr. et de l'éther-sel 39 gr.

Donc, en changeant la concentration de la potasse,

en opérant à une température plus basse, et en agitant moins longtemps, il se formait, à côté de l'éther-sel, un peu d'aldol, il restait à voir, auquel de ces deux facteurs était due la formation de l'éther-sel.

3^e Essai

A cet effet nous avons fait une troisième série de condensations, dans laquelle nous avons ramené la concentration de la potasse à 15%, mais nous avons maintenu la température au voisinage de 0°.

L'agitation a duré une heure et sept minutes et la température a varié entre +3 et +2°; la potasse a été ajoutée par portions qui ont varié entre 5 et 9 cmc., à la fois, en commençant par 5 cmc. et finissant par 9 cmc.

Après 45 minutes d'agitation nous avons ajouté encore 75 cmc. d'éther et agitant encore, 22 minutes en donnant à la machine une vitesse de 220 secousses par minute.

Dans ces conditions nous avons trouvé que le rendement s'augmentait considérablement en arrivant à 70%.

Sur le produit distillé dans le vide nous avons trouvé :

18% d'aldol

48% d'éther-sel du diisobutanol

4% perte par distillation et résidu dans le ballon.

Dans cette série de condensations on a pu constater que l'agent de condensation n'était pas la cause de la diminution de rendement en aldol, mais c'était bien la température puisqu'on obtient un assez fort rendement en éther-sel. Il fallait donc opérer à une température plus basse.

4^e Essai

Dans la quatrième série d'essais nous avons employé :

100 gr. d'isobutanal.

200 gr. d'éther ordinaire.

50 cc. de KOH à 15%.

Le mélange d'aldéhyde et d'éther a été refroidi par un mélange de glace et de sel et la température a varié pendant l'agitation entre -5 et -7°.

L'agent de condensation a été ajouté par portions de 10 cc. toutes les cinq minutes et après que la dernière quantité de réactif a été ajoutée nous avons continué à agiter encore cinq minutes, pour que la réaction soit aussi complète que possible.

Après la distillation dans le vide, nous avons constaté qu'il s'est formé :

a) L'aldol avec un rendement de 26 % et

b) L'éther-sel avec un rendement de 41 %.

Il y a donc eu un rendement net de 67 %, mais malheureusement 41 % était formé par l'éthérification de l'aldol.

5^e Essai

Comme ces résultats n'étaient pas encore satisfaisants pour la préparation de l'aldol nous avons modifié un peu la technique et nous sommes parvenu à obtenir l'aldol avec un rendement net de 60-61 %.

Nous avons pensé qu'en opérant d'un seul trait on empêcherait la formation de l'éther-sel, car l'isobutanal se trouvant en présence d'un excès d'agents de condensation s'aldolisera immédiatement et il n'en restera pas en excès pour donner l'éther-sel. Nous avons opéré de la façon suivante :

L'aldéhyde, dissous dans l'éther, fut refroidi dans le flacon à -15° ; quand cette température fut atteinte, on

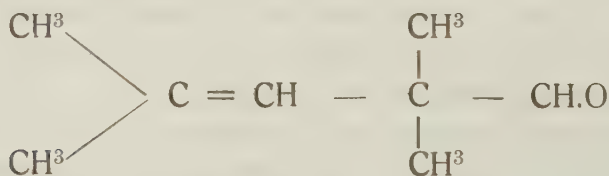
ajouta d'un seul coup la potasse à 15⁰/₀, refroidie au préalable à -15⁰, dans un mélange de sel et glace; une fois la potasse ajoutée il est important de ne plus arrêter l'agitation, pour soustraire l'aldol à la réaction de Canniz-zaro-Titschenko.

Nous avons essayé aussi la potasse à 20⁰/₀, mais nous n'avons pas pu arriver à améliorer le rendement.

En opérant de la façon mentionnée ci-dessus, on observe une élévation de température de 5 à 6 degrés, il se produisait donc une réaction chimique assez vive.

Nous avons essayé dans nos expériences d'ajouter une nouvelle quantité de réactif, mais nous n'avons observé aucune élévation de température, donc la première additon de potasse produisait sensiblement l'adolisation totale.

Nous avons reconnu aussi qu'une agitation prolongée donner naissance, non seulement à la réaction de Canniz-zaro-Titschenko, mais que l'aldol formé, s'il résiste assez bien vers -15⁰, à la résinification subit, par contre, une action déshydratante; nous avons pu déceler en effet dans les distillats lorsque l'action de la potasse a été de longue durée, l'aldéhyde éthylénique correspondant à cet aldol:



La durée de la condensation, pour avoir un bon rendement doit être comprise entre 10-15 minutes.

Il faut avoir un très grand soin de maintenir la réfrigération au voisinage de -15⁰, même au-dessous de cette température si c'est possible.

Pour obtenir notre aldol pur nous avons opéré sur les quantités suivantes :

100 gr. d'isobutanol pur.

100 cc. d'éther officinal.

50 cc. de KOH à 15%.

En ce qui concerne la préparation de la potasse nous avons essayé de la préparer, pour les premiers essais, à l'avance, mais nous avons constaté que, malgré qu'elle fût bien bouchée, il se produisait, pendant la condensation à basse température, des petits cristaux, dûs à la carbonatation de cet agent; nous avons pu observer le même fait quand nous avons employé de la potasse, qu'elle n'était pas exempte de carbonate. Pour éviter cet inconvénient, dans tous nos essais ultérieurs nous avons employé la solution de potasse fraîchement préparée avec de la potasse non carbonatée.

La potasse séparée de la liqueur éthérée après la condensation, possède un aspect laiteux, dû à l'isobutanol et aux produits de condensation qui sont dissous par la potasse, il faut donc épuiser la liqueur aqueuse plusieurs fois à l'éther et réunir les solutions éthérées pour les soumettre aux opérations de purification, de séchage et de distillation.

Le diisobutanol ou aldol de l'isobutanol ou triméthyl-2-2-4-pentanol-3 al-1, se présente comme un liquide incolore, visqueux, qui possède une forte odeur caractéristique et s'épaissit, peu à peu.

Nous l'avons distillé sous diverses pressions et nous avons obtenu les chiffres suivants :

Pression	Point d'ébullition	Observations
6 m/m	79°	se décompose
8 m/m	84—85°	
14 m/m	95—96°	
20 m/m	103—104°	
Ordinaire		

Franke ⁽⁴⁶⁾ a trouvé comme point d'ébullition de son l'aldol 105°, sous un vide de 20^m/_m, *G. Urbain* ⁽²⁶⁾ 95°, sous 14^m/_m. Ces points concordent bien avec les nôtres.

Pendant la distillation dans la vide, nous avons pu constater qu'au commencement une partie du produit condensé se décompose aussitôt qu'on chauffe et que cette décomposition dure jusqu'à ce que le thermomètre monte à la température de distillation; pendant ce temps le manomètre ne reste pas fixe, la pression monte, mais aussitôt la température atteinte, le manomètre se stabilise, la pression reste constante jusqu'à ce que tout l'aldol ait distillé. Nous avons pu arriver à empêcher en grande partie la décomposition en chauffant vite, au début, mais la plus grande difficulté consiste à éviter la surchauffe.

Nous avons distillé une quantité connue d'aldol pur, à la pression ordinaire et nous avons constaté qu'il s'est décomposé intégralement et quantitativement en isobutanol.

Pour savoir à quelle température commence cette décomposition; nous avons chauffé l'aldol au bain d'huile, avec un réfrigérant à reflux et nous avons pu constater que jusqu'à 120° ne se décompose pas, à partir de cette température il commence à se décomposer et la plus grande partie se dédouble au voisinage de 150°.

La poids moléculaire de cet aldol a été déterminé par la méthode cryoscopique à l'aide de sa solution benzénique et nous avons obtenu les chiffres suivants en opérant sur l'aldol fraîchement distillé :

Matière première	0,308 gr.
Poids du dissolvant	12,000 gr.
Abaissement observé	1°044.

d'où

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{16}O^2$
Poids moléculaire	147	144

Nous tenons à ajouter que toutes les constantes des aldols préparés par nous ont été prises aussitôt après la distillation, autrement dit sur l'aldol fraîchement préparé, car tous les aldols ont une grande tendance à la polymérisation.

Notre aldol soumis à l'analyse a donné les nombres suivants :

Matière employée	0,2375 gr.
Acide carbonique	0,5799 "
Eau	0,2371 "

d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{16}O^2$
C	66,6	66,66
H	11,1	11,11

L'aldol de l'isobutanol possède les constantes suivantes :

$$D_{16}^{16} = 0,954 \quad n_{16} = 1,44717$$

$$\text{d'où: } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 40,468$$

$$\text{Calculé : } R_m = 40,632$$

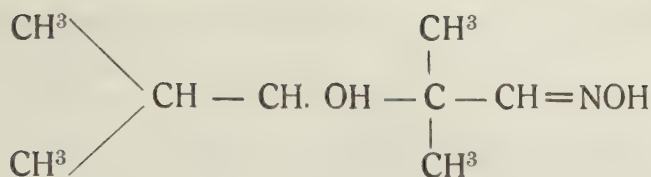
Cet aldol est très soluble dans l'éther et l'alcool et très peu soluble dans l'eau, il colore le réactif de Schiff et forme un beau miroir avec l'azotate d'argent ammoniacal, il possède donc bien une fonction aldéhydrique.

Pour mettre bien en évidence cette fonction aldéhydrique nous avons essayé de préparer la semicarbazone, en employant la méthode classique indiquée par Zelinski⁽⁴⁷⁾, c'est à dire en opérant à froid sur une solution obtenue en dissolvant 20 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 20 gr. d'acétate de soude dans 60 gr. d'eau, mais nous n'avons pu obtenir la semicarbazone, à cause de l'acétate de soude qui semble avoir une action polymérisante sur notre aldol.

La solution prend une teinte jaune foncé et on sent une odeur particulière aux produits de polymérisation.

Nous avons essayé de nouveau de préparer la semicarbazone en employant la semicarbazide libre, obtenue en mélangeant quantitativement le chlorhydrate de semicarbazide, en solution dans l'alcool absolu, avec l'éthylate de sodium; on avait ainsi la semicarbazide libre en solution alcoolique, mais la sensibilité et la grande tendance à la polymérisation de notre aldol ont fait échouer cette tentative.

Dans le premier cas c'était l'acétate de soude qui servait d'agent de polymérisation et empêchait la formation de la semicarbazone, dans le deuxième cas il restait très probablement de l'éthylate de sodium libre, bien que le mélange de chlorhydrate de semicarbazide et d'éthylate de sodium eût été fait quantitativement. Nous avons alors préparé l'oxime, qui correspond à la formule :



A cet effet, nous avons pris 72 gr. de diisobutanal que nous avons chauffé au bain-marie pendant deux heures avec la quantité correspondante d'un mélange formé d'une molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine, une molécule et demie de carbonate de soude et 150 cc. d'alcool par molécule d'isobutanal (d'après Weyl, les méthodes de la chimie organique).

Après un chauffage de deux heures, au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on a chassé l'alcool et le résidu a été mélangé avec de l'eau et repris ensuite par l'éther, on décante, lave, sèche, et filtre, on distille l'éther et on rectifie dans le vide.

Sous un vide de 14 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ l'oxime de l'aldol de l'isobutanal passe entre 136-137°.

Cette oxime se présente comme un liquide visqueux incolore. L'analyse a donné les chiffres suivants :

1°	Matière employée	0,2692 gr.
	Acide carbonique	0,5946 „
	Eau	0,2616 „

d'où en centièmes

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁶ O ² H
C	60.2	60.37
H	10.8	10.71

2°	Matière employée	0,2329 gr.
	Volume de gaz lu sur l'eau à 23° = 18 cc.	
	sous 742 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ à 23°.	

d'où

ne correspond pas à la deuxième phase de l'aldolisation, déjà observé directement.

Après 14 mois de conservation dans une petite fiole bien bouchée à l'émeri, notre aldol est devenu très visqueux, mais il n'a pas cristallisé, contrairement à l'affirmation de *Max Brauchbar*⁽³⁰⁾ qui indique qu'après quel que temps l'aldol cristallise en accusant comme point de fusion 96°5-97°, et qu'à cet état cristallisé il possède la formule brute $(C^8H^{16}O^2)^2$.

Nous avons soumis cet aldol de 14 mois à la saponification par la potasse alcoolique et nous avons obtenu les chiffres suivants pour l'indice de saponification.

	Trouvé	Calculé pour $(C^8H^{16}O^2)^2$
Indice de saponification	144,88	194,44

Sur un échantillon d'aldol préparé plus récemment nous avons trouvé comme indice de saponification 100.

En plus nous avons pris le poids moléculaire de ces deux aldols au moment où nous avons fait la saponification et nous avons trouvé des chiffres inférieurs aux poids moléculaire du dimère, ce qui nous montre que la polymérisation intégrale n'est pas encore terminée au bout de 14 mois. Sans doute en attendant encore quelque temps, on pourra obtenir un indice de saponification qui se rapprochera plus du chiffre théorique, et peut-être le corps cristallisera-t-il. *Max Brauchbar* ne dit pas après combien de temps il a obtenu l'aldol cristallisé, mais son produit pouvait contenir des impuretés qui ont catalysé la polymérisation.

Mais le phénomène est plus complexe qu'il ne nous est apparu jusqu'ici. En effet, au moyen de la potasse à 50% nous avons obtenu, comme on la verra dans le chapitre suivant, l'aldéhyde éthylénique correspondant à

l'aldol et, dans les portions supérieures de la distillation nous avons trouvé des produits de polymérisation correspondant à un dimère de l'aldol, qui, après quatre mois, ont commencé à cristalliser, mais cependant à la fin de notre travail, la cristallisation n'était pas complète les parties solides étaient enrobées dans une masse si visqueuse qu'on ne pouvait pas les séparer.

Nous avons essayé d'absorber cette masse visqueuse en mettant le produit sur un morceau de plâtre, mais nous n'y avons pas réussi.

Malgré cet insuccès nous avons pris le poids moléculaire de ce produit brut ainsi que l'indice de saponification et nous avons trouvé les chiffres suivants :

Le poids moléculaire a été déterminé par la méthode cryoscopique à l'aide de la solution benzénique :

Matière employée . . .	0,4732 gr.
Poids du dissolvant . . .	20 gr.
Abaissement observé . . .	0°,418
d'où	

	Trouvé	Calculé pour (C ⁸ H ¹⁶ O ²) ²
Poids moléculaire	283	288

L'indice de saponification a été pris au moyen de la potasse alcoolique et a été trouvé nul.

Ce dimère est donc constitué tout autrement que le précédent.

Le quantité obtenu de ce dernier dimère était trop petite pour nous permettre d'en poursuivre l'étude jusqu'au bout, néanmoins nous avons fait plusieurs essais pour essayer d'établir sa constitution, comme, on le verra plus bas.

Ce corps ainsi obtenu passe à la distillation entre 127-130° sous un vide de 8^m/_m.

En même temps que lui nous avons obtenu un autre produit qui distille entre 156-162°, sous 8^m/_m, et qui se présente comme un liquide extrêmement visqueux et sans tendance à la cristallisation, comme le premier.

Ce corps correspond au trimère du diisobutanal, car, son poids moléculaire déterminé par cryoscopie en solution benzénique, a donné les chiffres suivants :

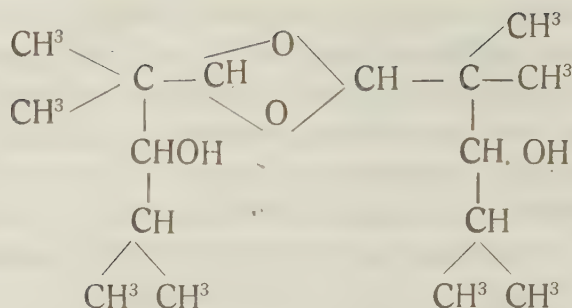
Matière employée	0,3796 gr.
Poids du dissolvant	20 gr.
Abaissement observé	0°222 gr.

	Trouvé	Calculé pour (C ⁸ H ¹⁶ O ²) ³
Poids moléculaire	427	432

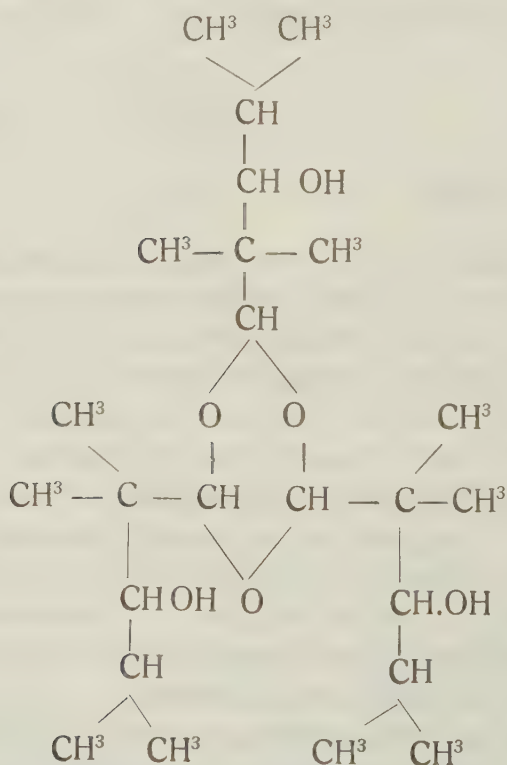
Avec les aldéhydes la condensation se fait généralement dans deux sens à la fois : condensation aldolique de Wurtz (sauf pour les aldéhydes aromatiques nucléaires) et condensation étherée (Cannizzaro-Tistchenko). De plus l'aldol formé subit lui-même d'ordinaire la condensation étherée. (Conférence faite devant la Société chimique de France le 25 Juin 1926 par M. V. Grignard).

Nous avons attribué la forme B au dimère et aussi au trimère, forme qui correspond à un acétal. Cette forme peut suivant la réaction indiquée par Meerwein, se transformer en forme A (condensation étherée) conformément à la réaction de Cannizzaro-Titschenko.

Aucun de ces dimères et trimère de l'aldol ne réduit le nitrate d'argent ammoniacal, donc ils ne possèdent pas de fonction aldéhydique ; ni le dimère B ni le trimère n'ont un indice de saponification. Nous avons pensé que ces deux derniers pouvaient avoir les formes suivantes :



(a) forme supposée du dimère (B.)



b) formule supposée du trimère.

C'est à dire qu'ils se trouveraient sous forme d'acétals cycliques et si cette forme existait nous avons

pensé qu'en faisant réagir un alcoolate de magnésium on pouvait arriver à couper la chaîne en obtenant un éther-sel qui possédera un indice de saponification.

Nous avons choisi pour préparer cet alcoolate, l'alcool butylique et on a préparé l'alcoolate magnésium de la façon suivante :

Dans le ballon monté comme pour les dérivés magnésiens nous avons préparé le bromure d'éthyle magnésium, dans le quel on a introduit peu à peu la quantité théorique d'alcool butylique normal.

Avec cet alcoolate magnésien mixte nous avons fait deux séries d'essais.

Dans la première série, nous avons pris notre dimère B en prenant soin de nous assurer auparavant qu'il ne possédait pas d'indice de saponification, et nous l'avons traité par une quantité calculée d'alcoolate magnésien mixte. Quand on effectue le mélange on n'observe pas de réaction ; on chauffe au bain-marie pendant une heure.

On hydrolise sur de la glace pilée. on dissout la magnésie, on décante, on sèche sur du sulfate de magnésium, on distille et enfin on reprend l'indice de saponification.

Le résultat de cet essai a été très peu encourageant, car notre dernier produit ne montre pas d'indice de saponification.

Nous avons pensé qu'en chauffant plus longtemps et à une température plus élevée nous réussirons à ouvrir la chaîne de notre produit et à cet effet nous l'avons chauffé, après élimination de l'éther, pendant trois heures au bain d'huile à 150° sans dépasser cette température ; l'indice de saponification a encore été nul. Nous avons pensé aussi à faire passer la substance sur de la tholine

dans un four électrique, mais la petite quantité de produit que nous possédions ne nous a pas permis momentanément de poursuivre notre étude.

Nous tenons à remarquer que ce produit se forme en très petite quantité, comme produit accessoire, quand on traite l'aldol de l'isobutanol avec de la potasse à 50%.

Nous avons essayé de le préparer par d'autres méthodes, pour l'avoir en quantité plus grande, mais nous n'avons pu réussir, car simultanément il se forme d'autres produits de polymérisation très abondants par rapport au dimère et qui empêchent de l'isoler.

Nous avons pensé en nous basant sur le fait que l'isobutanol se condense sous l'influence de la potasse à 15% et à la température de -15° , de condenser le diisobutanol dans les mêmes conditions.

La condensation de l'aldol de l'isobutanol que nous avons tentée dans l'espoir d'obtenir une quantité plus grande de dimère, pouvait se produire de trois manières :

1. Ou l'aldol se condenserait suivant la règle générale de l'aldolisation en engendrant un aldol possédant une fonction aldéhydrique et trois fonctions alcool donc l'aldol trialcoolique.

2. La condensation se fera d'après la réaction de Cannizzaro Titschenko en engendrant cette fois-ci un éther-sel possédant deux fonctions alcool, donc le dimère A ou.

3. Le dimère B.

La déshydratation dans notre cas était presque exclus, car on opérait avec la potasse à 15% seulement et à basse température.

Pour faire notre condensation nous nous sommes servi de l'aldol fraîchement distillé et pur, dont nous avons préalablement vérifié que l'indice de saponification était nul. La condensation a été faite dans les mêmes

conditions que la condensation de l'isobutanol pour obtenir l'aldol.

La réaction qui s'est produite n'était pas du tout celle à laquelle on s'attendait et que la théorie prévoit. Nous n'avons obtenu ni l'aldolisation de notre aldol ni l'éthérification de deux molécules dans le sens de la réaction de Cannizzaro-Titschenko; il s'est produit une réaction tout à fait anormale et en dehors de nos prévisions.

En effet notre produit, traité comme l'aldol et distillé, nous a fourni deux corps; l'éther-sel provenant de la condensation d'une molécule d'aldol avec une molécule d'isobutanol et de l'isobutanol libre donc en condensant dans ces conditions une partie de l'aldol se dédouble en isobutanol qui réagit en partie sur l'aldol non décomposé pour donner naissance à l'éther-sel et d'un autre côté le restant de l'isobutanol est retrouvé à la distillation.

Il y avait donc dans cette condensation quelque chose de spécial qui empêchait la formation du dimère.

L'éther-sel obtenu a été identifié par son indice de réfraction et par son indice de saponification.

Nous inspirant de la méthode employée par *Mircea V. Ionesco*⁽⁴⁸⁾; pour la préparation du dimère de l'aldéhyde crotonique, qui consiste à chauffer au réfrigérant à reflux pendant trente minutes, à la température de 135°, le résidu huileux obtenu par la condensation de l'aldéhyde acétique, au moyen du sulfite de sodium, nous avons chauffé de l'aldol pur et fraîchement distillé, à reflux au bain d'huile, à 150°, pendant une heure.

Nous avons constaté qu'à partir de 120°, le dédoublement de l'aldol commence, et la décomposition est presque complète au voisinage de 150°; donc cette mé-

thode n'est pas applicable pour la dimérisation de l'aldol de l'isobutanol

Il est très probable que la dimérisation de l'aldol de l'isobutanol se fait suivant la réaction de Cannizzaro-Titschenko, mais pour différentes causes, cette réaction s'arrête en route.

Nous appuyons notre supposition sur le fait que la dimérisation de l'aldol mixte de l'isobutanol et de l'aldéhyde formique et la dimérisation de l'aldol de l'isobutanol en l'éther-sel se font par la condensation de deux molécules d'aldol respectivement, comme nous allons le montrer plus loin quand il sera question de ces aldols.

b) Autres tentatives pour la condensation de l'isobutanol.

A part la méthode que nous avons exposée pour la préparation de l'aldol de l'isobutanol, nous avons cru qu'il serait intéressant de savoir de quelle façon se comportaient les divers agents de condensation.

Dans ce but nous avons employé la soude caustique, la baryte hydratée et le carbonate de potasse.

La soude a été employée en solution de 15 et 20% tandis que la baryte hydratée a été utilisée en solution concentrée, vu sa faible solubilité dans l'eau; en ce qui concerne le carbonate de potasse il a été employé en solution concentrée.

Dans l'emploi de la soude nous avons constaté une assez grande analogie avec de la potasse, néanmoins le rendement est beaucoup plus faible. Si on avait pu obtenir l'aldol en employant, comme agent de condensation la soude à une température plus élevée, bien que le rendement soit plus faible il y aurait eu avantage, mais comme le rendement est inférieur et qu'il faut opérer à la même

température, soit à -15° ; il est préférable d'employer la potasse.

Avec la soude, nous avons obtenu en opérant à une température relativement élevée, de forts rendements en éther-sel.

En ce qui concerne l'emploi de la baryte et du carbonate de potasse, comme agents de condensation, on doit y renoncer, car ils donnent de très mauvais rendements et la plus grande part du produit est formé par l'éther-sel avec seulement des traces d'aldol.

En résumé pour obtenir l'aldol avec un bon rendement il faut employer un agent de condensation énergique, plus l'agent est faible plus le rendement est mauvais et plus il y a d'éther-sel.

En observant, dans plusieurs cas, le désaccord entre les résultats obtenus par nous et par d'autres expérimentateurs nous avons cru nécessaire pour expliquer ces contradictions de reprendre quelques expériences faites par d'autres chimistes, d'autant plus que la plupart de ceux-ci basaient leurs conclusions simplement sur l'analyse élémentaire qui n'indique que la composition et non la constitution.

En particulier nous avons repris le travail de Kirchbaum ⁽³⁾. Cet auteur dit dans son mémoire qu'en employant la potasse caustique anhydre, solide, en raison de 80 gr. pour 60 gr. d'isobutanol, et en condensant pendant 28 jours, il avait obtenu 42 gr. de produit condensé, dont 39. gr. d'éther-sel du diisobutanol et 9 gr. d'aldol, ce qui donne un rendement de 81.23 %, en éther-sel et 18.75% en aldol.

Condensations par la potasse solide

Nous avons essayé de condenser l'isobutanol avec de la potasse solide en pastilles.

Dans notre premier essai nous avons employé :

100 gr. d'isobutanol

25 „ de potasse en pastilles.

Nous avons mis l'isobutanol dans un ballon, ajouté, par petites portions, les 25 gr. de potasse, en ne refroidissant la solution que à l'eau courante. Quand elle a été assez refroidie, nous avons bouché le ballon et nous l'avons conservé pendant 3 jours en agitant de temps en temps. La potasse se dissout difficilement en produisant beaucoup de chaleur et c'est pour quoi il faut, au commencement, refroidir à l'eau, afin d'éviter une perte d'isobutanol et une polymérisation trop avancée.

Ausstît qu'on introduit la potasse, l'isobutanol commence à jaunir et après quelque temps la solution prend une teinte rouge, de plus en plus foncé, et le mélange devient très épais.

Après trois jours de contact nous avons ajouté de l'eau pour dissoudre la potasse et de l'éther dans le but de retirer le produit organique; on sépare, la solution éhérée, on la neutralise par de l'acide acétique dilué, puis on traite par une solution de bicarbonate de soude. On sépare et on sèche le produit éthéré sur du sulfate de sodium; on évapore l'éther et on distille dans le vide.

Nous avons obtenu trois produits :

1. Sous 34^m_m distille entre $151-153^\circ$ Rendement 63%.
 2. „ 34^m_m „ „ „ 188-189° „ 29%.
 3. Passe jusqu'à 292° , il est très visqueux, obstrue le tube du ballon à distiller et il se forme en petite quantité.
- 1° Le produit qui passe entre $151-153^\circ$, sous 34^m_m

ne possède pas d'indice de saponification; on l'a dissous dans l'éther, et traité par de l'acoolate magnésien mixte en chauffant le mélange au bain-marie pendant une heure; et après le traitement habituel nous avons constaté qu'il ne possédait toujours pas d'indice de saponification; avec de l'éthylate de sodium, le résultat a été le même; on pouvait donc conclure que ce composé n'avait pas de fonction éther-sel; ni une fonction qui aurait pu être transformée en éther-sel; en revanche il fixait facilement le brome et réduisait l'azotate d'argent ammoniacal en donnant un beau miroir; il possédait donc une double liaison et incontestablement une fonction aldéhydique.

Pour nous assurer que la fixation du brome était due à la double liaison, nous avons pris l'indice de brome d'après la méthode de Rupp et Brachmann ⁽⁴⁹⁾ qui consiste à dissoudre une quantité déterminée de substance, (entre 0,15 gr. 1 gr.) dans un mélange formé par 10 cc. CCl_4 auquel on ajoute 20 cc. d'une solution à 200 gr. KBr et 5,567 gr. $\text{Br O}^3\text{K}$ pur par litre, 15 cc. H_2O et 10 cc. HCl à 10-12%.

Le tout est mis dans une fiole bien bouchée à l'émeri qu'on agite pendant deux heures à l'obscurité. On y ajoute ensuite 0.2 à 0.5 gr. KI , on agite et on titre deux trois minutes après par une solution d'hyposulfite décimale.

Nous avons trouvé:

Indice de brome 80.03; Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^2$ 80.71

Donc notre produit possède bien en plus de la fonction aldéhydique une double liaison.

Le poids moléculaire a été déterminé par la méthode

cryoscopique au moyen de la solution benzénique et nous a fourni les nombres suivants :

Poids de la substance	0,400 gr.
Poids du dissolvant	20,000 gr.
Abaissement observé	0°, 52

d'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²² O ²
Poids moléculaire	192	198
L'analyse élémentaire nous a donné :		
Matière employée		0,3029 gr.
Acide carbonique		0,8063 „
Eau		0,3061 „

d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²² O ²
C	72,6	72,72
H	11,2	11,11

Ce produit possède les constantes suivantes :

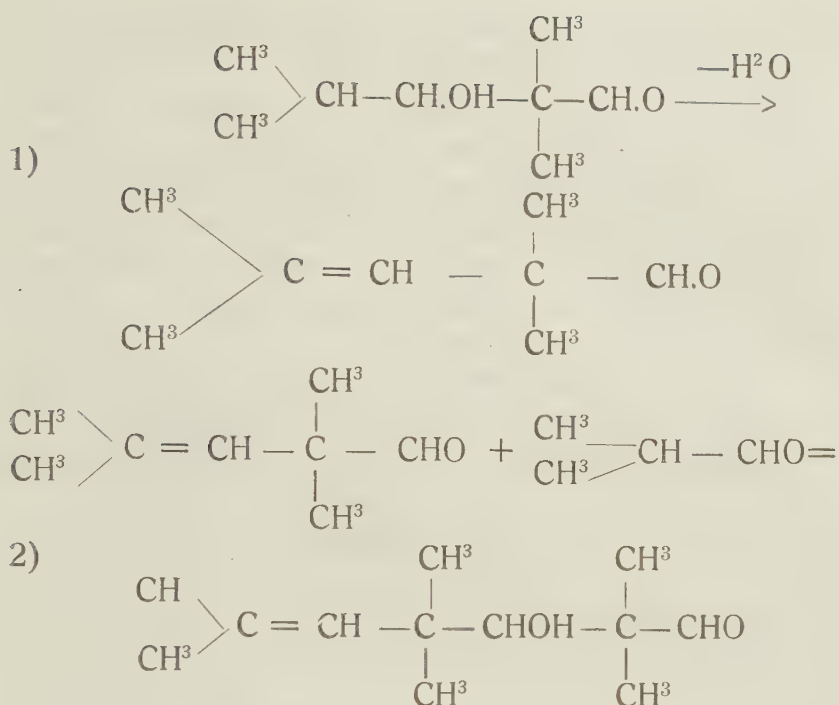
$$D_{23}^{23} = 0,903 \qquad n_{23} = 1,45207$$

d'où :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 58,911$$

$$\text{Calculé : } R_m = 58,649$$

Donc, le produit qui prend naissance par la condensation de l'isobutanal avec la potasse caustique en pastilles n'est autre chose que le résultat de la condensation d'une molécule d'aldéhyde éthylénique correspondant au diisobutanal avec une molécule d'isobutanal, et on peut, vraisemblablement représenter le résultat de la réaction par les équations suivantes :



Le mécanisme de la réaction serait donc le suivant, dans une première phase l'isobutanol, se condense sur lui-même en engendrant l'aldol correspondant, lequel se trouvant en présence d'un grand excès de potasse, se déshydrate en donnant naissance à l'aldéhyde éthylénique correspondant et c'est cet aldéhyde qui se combinera ensuite avec une molécule d'isobutanol libre pour former un aldol éthylénique.

L'isobutanol libre, il proviendrait, ou de celui qui est resté, au commencement non combiné, ou d'une partie de l'aldol qui se dédouble sous l'influence de l'alcali d'ailleurs, dans nos essais de condensation de l'aldol sur lui-même, nous avons constaté qu'une partie de l'aldol se dédouble pour former l'éther-sel avec l'aldol non décomposé.

2^e Le deuxième produit de condensation qui passe, à la distillation, entre 188-189°, sous un vide de 34^m|_m, correspond à un aldol possédant deux fonctions alcool, car il ne fixe pas le brome, donc il n'a pas de double liaison, n'a pas d'indice de saponification, par conséquent ce n'est pas un éther-sel mais réduit le nitrate d'argent ammoniacal, donc il possède une fonction aldéhydique.

Son poids moléculaire s'accord bien avec cette hypothèse :

Poids de la substance	0,3275 gr.
Poids du dissolvant (benzène) . .	20,000 „
Abaissement observé	0°,384 „

d'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²⁴ O ³
Poids moléculaire	213	216
Nous attribuons à ce corps la formule suivante :		
$ \begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{CHOH} - \text{C} - \text{CHOH} - \text{C} - \text{CHO} \\ \diagup \\ \text{CH}^3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}^3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \\ \text{C} - \text{CHO} \\ \\ \text{CH}^3 \end{array} $
(aldoglycol)		

Il est encore très probable que l'aldol qui se forme dans la première phase, se combine avec une molécule d'isobutanal pour donner naissance à cet aldol à deux fonctions alcoolique et que celui-ci par déshydratation engendre l'aldol éthylénique correspondant, on voit d'ailleurs d'après la formule que l'aldoglycol ne peut se déshydrater qu'une seule fois, car le deuxième oxhydrile ne se trouve pas au voisinage d'un hydrogène permettant la formation d'une nouvelle molécule d'eau.

Quand au troisième corps, qui passe jusqu'à 292°

dans le vide, sans point de distillation fixe, n'a pas été étudié.

Nous avons fait une deuxième série d'expériences en condensant l'isobutanol toujours avec de la potasse en pastilles, mais, cette fois, nous avons doublé la quantité d'agent de condensation, ainsi nous avons pris : 100 gr. d'isobutanol et 50 gr. de potasse en pastilles, pour nous rapprocher autant que possible de l'expérience de *Kirchbaum* et, de plus, nous avons conservé le mélange, 6 jours, en l'agitant de temps en temps.

A la distillation, nous avons trouvé les mêmes produits que dans le cas précédent, donc l'augmentation de l'agent de condensation et la prolongation du contact n'ont pas eu d'influence sur la nature des produits obtenus, c'est à dire que leur formation serait seulement due au contact d'un agent plus énergique. En effet si l'on opère avec une solution de potasse à 50%, on obtient des corps intermédiaires.

En résumé, l'emploi de la potasse solide comme l'indique F. Kirchbaum n'engendre ni de l'éther-sel trimère ni de l'aldol dimère qu'on pourrait séparer. Dans les essais que nous avons faits nous n'avons même pas trouvé de traces d'aldol. On peut s'étonner cependant que l'aldol trimère se trouvant en présence d'un si grand excès de potasse caustique, puisse subsister sans se condenser d'avantage. Nous pensons que dans ces essais l'isobutanol remis en liberté par dédoublement partiel donnerait un aldol tétramoléculaire.

Condensation par la potasse à 50%.

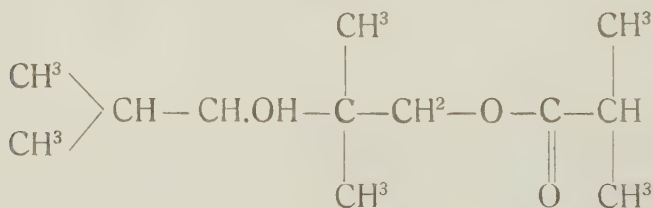
Nous avons dit plus haut qu'en opérant avec de la potasse en solution à 50%, on obtient d'autres produits qu'en opérant avec la potasse en pastilles.

Nous avons fait un essai en condensant l'isobutanol à la température ordinaire avec de la potasse à 50% pendant une demi-heure et nous avons obtenu les résultats suivants par la distillation:

- a) Aldéhyde éthylénique du diisobutanol,
- b) Ether-sel trimère,
- c) Aldol éthylénique trimoléculaire correspondant à la condensation de l'aldéhyde éthylénique (a) avec l'isobutanol.

et d) des traces d'un produit qui passe à la distillation entre 169-175° sous 18°.

Comme nous l'avons vu plus haut, en opérant à une température supérieure à -15°, c'est à dire approchant de -10°, en employant le même agent de condensation et à la même concentration, on obtient un corps résultant de la superposition de l'aldolisation à la réaction de *Cannizzaro-Titschenko* c'est-à-dire qu'on obtient l'éther-sel du diisobutanol ou *l'isobutyrate du triméthyl-2-2-4 pentanediol-1-3*.



Préparation de l'éther-sel trimère

Nous avons pu encore préparer ce corps en condensant l'isobutanol suivant la technique indiquée plus haut pour l'aldol, au moyen de la potasse caustique, à 15% à la température de -10°, avec un rendement net de 52% en éther-sel pur.

Cet éther-sel passe à la distillation entre 104-106°, sous un vide de 6^m_m.

Il se présente comme un liquide incolore très visqueux d'une odeur forte et possédant une saveur brûlante très désagréable.

Son poids moléculaire a été déterminé par la méthode cryoscopique à l'aide de sa solution benzénique et nous a fourni les chiffres suivants:

Matière employée	0,7539 gr.
Poids du dissolvant.	12,000 „
Abaissement observé	1°,460 „

d'où:

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²⁴ O ³
Poids moléculaire	215	216
Soumis à l'analyse il a donné les valeurs suivantes:		
Matière employée.		0,1928
Acide carbonique.		0,4710
Eau		0,1918

d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²⁴ O ³
C	66,6	66,66
H	11,2	11,11

Cet éther-sel possède les constantes suivantes :

$$D_{20}^{20} = 0,952 \quad n_{20} = 1,44847$$

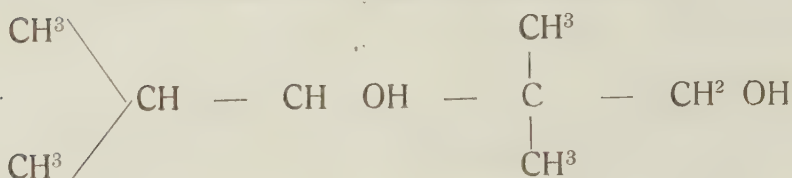
$$\text{d'où: } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 60,568$$

$$\text{Calculé: } R_m = 60,727$$

En le saponifiant par la potasse alcoolique, nous avons pu déterminer ses composants, acide isobutyrique et glycol triméthyl-2-2-4 pentanediol-1-3.

L'indice, de saponification a été trouvé égal à 259.3, calculé pour $C^{12} H^{24} O^3$ égale à 262,96.

Trimethyl-2.-2.-4. Pentanediol-1.-3.



La constitution de ce glycol a été établie par *Lieben* ^[50] En 1896, il a été préparé par *Max Brauchbar* ^[51] et par Wil. Fossek ⁽⁵²⁾ par l'action de la lessive de soude sur l'isobutanol, dans la proportion d'un volume d'aldéhyde isobutyrique pour un volume de lessive (92,347 gr. par litre); dans la même année Brauchbar ⁽⁵³⁾ l'a obtenu par l'action d'un excès d'amalgame de sodium, dans l'acide sulfurique dilué sur l'aldol de l'isobutanol en solution alcoolique. En 1895, *G. Urbain* ⁽²⁶⁾ l'avait déjà obtenu par l'action de la soude à 5⁰/₀ en solution alcoolique sur l'isobutanol, méthode qui a été aussi employée par *Ad. Franke* ⁽²⁸⁾, un an après.

Nous avons préparé ce glycol ⁽⁵⁴⁾ par la saponification de son isobutyrate au moyen de la potasse alcoolique.

La glycol obtenu passe, à la distillation, à la température de 234°, sous une pression de 737 ^m/_{mm}; il possède une odeur qui rappelle la cire: il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble dans l'eau, mais plus difficilement.

Au bout de quelque temps, ce glycol commence à cristalliser et après trois jours toute la cristallisation est achevée. On l'obtient en beaux cristaux blanc par recristallisation dans un mélange d'alcool-éther. Point de fusion 50°.5.

D'après Von *Lang*⁽⁵⁵⁾ qui les a étudiés, les cristaux appartiennent au système monoclinique.

Le poids moléculaire de ce corps a été déterminé par la méthode cryoscopique à l'aide de sa solution benzénique.

Matière employée 0.510 gr.

Poids du dissolvant . . . 12.000 gr.

Abaissement observé 1°48.

d'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{18}O^2$
Poids moléculaire	143	146

Soumis à l'analyse il a donné les nombres suivants :

Matière employée 0,2973 gr.

Acide carbonique 0,7154 „

Eau 0,3316. „

d'où, en centièmes:

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{18}O^2$
C	65,6	65,75
H	12,4	12,33

Le triméthyl-2-2-4 pentanediol-1-3 possède les constantes suivantes:

$$D_{15}^{15} = 0,937$$

$$n_{15} = 1,45127$$

d'où

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{M}{D} = 41.964$$

$$\text{Calculé : } R_m = 41.968$$

Son éther diacétique a été obtenu par éthérification au moyen de l'anhydride acétique.

On mélange 4 gr. de glycol avec 9 gr. d'anhydride acétique et 0,5 gr. d'acétate de soude anhydre, et on

chauffe ensuite ce mélange, au bain d'huile, à 155° pendant six à sept heures.

Ensuite, on laisse refroidir, on ajoute de l'eau pour détruire l'excès d'anhydride acétique, on neutralise avec du bicarbonate de soude, on décante, on sèche sur du sulfate de magnésium anhydre et on distille. Il passe entre 141-142°, sous 20^m_m.

L'éther diacétique se présente comme un liquide jaune d'une odeur aromatique poivrée.

Le poids moléculaire a été déterminé par cryoscopie dans le benzène:

Matière employée	0,460 gr.
Poids du dissolvant	20,000 gr.
Abaissement observé, . . .	0°,486.

d'où:

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²² O ⁴
Poids moléculaire	236 . . .	230

Soumis à l'analyse il a fourni les nombres suivants :

Matière employée	0,2791 gr.
Acide carbonique	0,6396 gr.
Eau	0,2436 gr.

d'où en centièmes:

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²² O ⁴
C	62,5	62,61
H	9,7	9,57

L'éther diacétique du triméthyl-2-2-4 pentanediol-1-3 possède les constantes suivantes:

$$D_{18}^{18} = 0,972 \quad n_{18} = 1,43332$$

d'où:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 61,620$$

$$\text{Calculé : } R_m = 61,074$$

b) Condensation de l'isobutanal avec l'aldéhyde formique.⁹

Poursuivant nos recherches sur la condensation de l'isobutanal, nous avons essayé de le condenser, avec d'autres aldéhydes.

Ainsi nous avons réussi à le condenser avec l'aldéhyde formique et nous avons pu séparer non seulement le dimère de l'aldol forme sous laquelle il a été préparé déjà par d'autres chimistes, mais nous avons pu l'obtenir également à l'état de monomère, forme qui n'avait pas été obtenue jusqu'à présent.

Dans la littérature nous avons trouvé seulement deux chimistes qui se sont occupés de cette condensation.

A. Just ^[56], élève de *Lieben*, à la suite d'une communication faite par *Appel* et *Tollens* ^[57] sur la préparation du diméthyl-2-2 propanediol-1-3 à l'aide de l'eau de chaux, reprit l'étude en employant comme agent de condensation la potasse alcoolique, dans l'espoir d'obtenir l'aldol correspondant.

Il employa deux molécules d'isobutanal pour une molécule d'aldéhyde formique sous forme de solution à 40% et condensa par une solution à 12% de potasse alcoolique, il obtint ainsi non pas l'aldol mixte mais le glycol.

Plus tard, en 1900, *Léo Wessely* ^[58] reprit cette étude en employant comme agent de condensation le carbonate de potasse solide.

Il prit une molécule de chaque aldéhyde et condensa par 40 grammes de carbonate de potasse solide, l'opéra-

tion dura 5 minutes et il chauffa à la fin jusqu'à 80° , sur le bain-marie.

Après traitement et distillation, il obtint un corps solide blanc, passant entre $172-173^{\circ}$ sous 747 mm ; en prenant le poids moléculaire il constata que son aldol correspondait au dimère.

Pour faire la condensation de l'isobutanal avec le formaldéhyde, nous nous sommes servi de l'aldéhyde formique du commerce à 40% que nous avons titré préalablement, par la méthode à l'ammoniaque, en transformant l'aldéhyde formique en hexaméthylène-tétramine et ensuite titrant l'excès d'ammoniaque par l'acide sulfurique.

Nous avons auparavant traité le formol avec du carbonate de baryum pour éliminer l'acide formique qu'il pouvait contenir. Nous avons trouvé ainsi que le formol commercial, employé par nous, contenait $38,5\%$ d'aldéhyde formique.

Comme agent de condensation nous avons essayé successivement la potasse en pastilles, la potasse à 15% et le carbonate de potasse en solution concentré.

a) Dans la première condensation, nous avons employé les quantités suivantes :

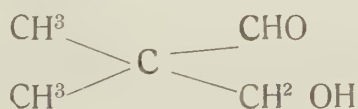
36 grammes d'isobutanal,
78 grammes de formaldéhyde
200 cc. d'éther,
50 cc. de *KOH* à 15% .

Dans cette série de condensations nous avons opéré dans le même appareil que pour la condensation de l'isobutanal, seul. Ainsi nous avons placé le mélange d'aldéhydes dissous dans l'éther, dans le ballon, et nous avons refroidi jusqu'à -15° , puis nous avons ajouté, en agitant les premiers 10 cc. de potasse, la température, est montée à -9° et

au bout de 3 minutes elle était descendue de nouveau à -15° ; nous avons alors ajouté 15 cc. de potasse et, cette fois-ci, la température est montée seulement jusqu'à -12° , c'est à dire que la plus grande partie de la condensation c'était déjà produite en ajoutant les premiers 10 cc; après 6 minutes la température étant descendue jusqu'à -15° , nous avons ajouté encore 15 cc. de potasse, mais la température monta seulement d'un degré; et ensuite les derniers 15 cc. de réactif, nous avons continué à agiter encore pendant quelques minutes, au total, la durée de l'agitation, en présence de la potasse a été de 20 minutes.

Le mélange est soumis aux mêmes traitements de purification que précédemment. Par distillation nous avons obtenu un produit liquide qui passe à la distillation à 69° , sous 15^m_{mm} et à 72° sous 17^m_{mm} .

Le rendement dans cette première condensation n'a pas dépassé 12% et l'analyse, comme on le verra plus loin, nous a montré que le produit obtenu n'était autre chose que l'aldol monomère



diméthyl 2-2 propanol-3 al 1.

Le faible rendement obtenu dans cette condensation nous a fait penser que peut-être la dilution de la potasse en serait la cause, car nous avons ajouté de la potasse à 15% , alors que le formaldéhyde était lui-même en solution aqueuse, à environ 40% .

b) Nous avons fait donc une autre série de condensations, en employant comme réactif condensant la potasse en pastilles, et nous avons pris les quantités suivantes :

100 grammes d'aldéhyde formique à 38,5%.

30 grammes d'isobutanol

200 cc. d'éther.

15 grammes de pastilles de potasse, (25 pastilles)

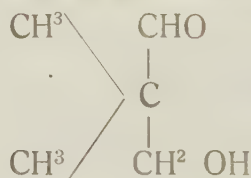
Nous avons refroidi le mélange étheré et quand la température est arrivée à -15° nous avons ajouté 5 pastilles, aussitôt que la potasse est dissoute, la température monte de 5° et après 4 minutes d'agitation, le thermomètre descend; nous avons alors ajouté le reste de la potasse, par portions de 10 pastilles à la fois, et constaté que le thermomètre ne montait plus, preuve qu'il ne se produisait plus de réaction appréciable.

La durée de l'agitation a été de 20 à 25 minutes et par distillation dans le vide nous avons obtenu trois produits: l'aldol monomère de l'isobutanol avec l'aldéhyde formique, l'aldol du diisobutanol et l'éther-sel.

Le rendement en aldol monomère a été de 22%.

Tous les essais que nous avons faits pour obtenir un rendement plus grand en aldol monomère ne nous ont pas permis de dépasser ce chiffre.

Aldol mixte formisobutylique.



Le diméthyl-2-2 propanol-3 al-1 se présente comme un liquide incolore, visqueux, sans odeur particulière, soluble dans l'éther et l'alcool, et qui réduit le nitrate d'argent ammoniacal en formant un miroir. Distillé à la pression ordinaire, il se décompose en isobutanol et trioxyméthylène, qui se dépose sur les parois du ballon.

Au bout d'un mois il est devenu plus visqueux, mais il n'a pas cristallisé (différence avec son dimère qui cristallise très vite et souvent même dans le tube de dégagement pendant la distillation).

Son poids moléculaire a été déterminé par la méthode cryoscopique à l'aide de sa solution benzénique (encore une différence avec son dimère qui ne se dissout pas dans le benzène).

Poids de la substance	0,2572	gr.
Poids du solvant	20,075	gr.
Abaissement observé	0°610	

d'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^5 H^{10} O^2$
Poids moléculaire	105	102

Cet aldol soumis à l'analyse a donné les chiffres suivants :

Matière employée	0,2736	gr.
Acide carbonique	0,5878	„
Eau	0,2424	„

d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^5 H^{10} O^2$
C	58,6	58,82
H	9,9	9,80

Le diméthyl-2-2 propanol-3 al-I possède les constantes suivantes :

$$D_{15}^{15} = 0,976 \quad n_{15} = 1,43744$$

d'où :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{M}{D} = 27,248$$

$$\text{Calculé : } Rm. = 26.823$$

c) Dans une troisième série de condensations nous avons employé comme agent de condensation le carbonate de potasse en solution saturée à froid.

Une molécule d'isobutanal et deux molécules de formol à 38,5% dissoutes dans 200 cc. d'éther, ont été condensées par 100 cc. de carbonate de potasse, en solution saturée.

Le mélange a été refroidi à -15° et quand nous avons atteint cette température nous avons ajouté l'agent de condensation par portions de 50 cc. à la fois.

En ajoutant les 50 premiers cc., le thermomètre est monté de 5° , pour la deuxième portion le thermomètre n'a pas changé, donc toute la réaction se produit au commencement.

En opérant dans ces conditions nous avons obtenu seulement une condensation de 10% et ne contenant que des traces d'aldol.

Par distillation dans le vide nous avons pu séparer très peu d'un produit à odeur fruitée qui passe entre $55-56^{\circ}$ sous 83 mm , produit qui se saponifie par la potasse alcoolique et donne comme indice de saponification le chiffre suivant :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^2$
Indice de saponification	54,67	54,90

Son poids moléculaire a été déterminé par cryoscopie de sa solution benzénique, et il nous a fourni les nombres suivants :

Poids de la substance	. 0,3275 gr.
Poids du dissolvant	. . 20,000 gr.
Abaissement observé	. . $0^{\circ}767$

d'où :

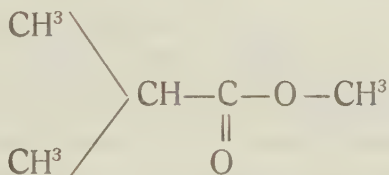
	Trouvé	Calculé pour
Poids moléculaire . . .	106	C ⁵ H ¹⁰ O ²
Cet éther-sel possède les constantes suivantes :		
D ₁₆ ¹⁶ = 0,8854	n ₁₆ ¹⁶ = 1,40416	

d'où :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 27,440$$

$$\text{Calculé : } R_m = 26,985$$

Enfin la saponification opérée sur une plus grande quantité nous a montré que le corps obtenu n'est autre chose que l'isobutyrate de méthyle :



Donc dans la condensation de l'isobutanal avec l'aldéhyde formique au moyen du carbonate de potasse, en solution saturée il se produit encore la réaction de *Cannizzaro-Titschenko*, comme dans le cas de la condensation de l'isobutanal sur lui-même, dans certaines circonstances.

L'isobutyrate de méthyle forme la plus grande partie du produit obtenu, l'aldol mixte dimère en C¹⁰ se forme seulement à l'état de traces.

En résumé, on ne peut pas employer, comme agent de condensation, le carbonate de potasse, en solution, pour la préparation de l'aldol. Nous avons fait d'autres essais avec la potasse caustique pour obtenir l'aldol mixte dimère, avec un rendement acceptable, qui pourrait nous permettre de l'identifier.

d) Nous avons été obligé de changer la technique

de l'aldolisation et nous avons opéré à la température ordinaire.

Nous sommes arrivé à obtenir l'aldol mixte dimère en opérant de la façon suivante :

36 grammes d'isobutanol

100 grammes formol à 38, 5⁰/₁₀

sont dissous dans 200 cc d'éther, en se séparant en deux couches et refroidis à l'eau courante et on ajoute d'un seul coup, 15 grammes de pastilles de potasse; nous avons calculé cette quantité de potasse pour obtenir à peu près une concentration de 15⁰/₁₀ de potasse dans l'eau du formol.

Aussitôt qu'on ajoute la potasse, une vive réaction se produit et il faut bien boucher le flacon dans lequel on fait la condensation et le mettre dans l'eau sans l'agiter au commencement, en laissant ainsi pendant que la potasse se dissout doucement, autrement si on agite au commencement la réaction est trop vive, le liquide commence à bouillir et le bouchon est projeté au dehors, avec perte considérable de produit.

Quand toute la potasse est dissoute et le mélange bien refroidi, à l'eau, on commence à agiter doucement, aussitôt on constate une élévation de température et il faut refroidir vite si on ne veut pas voir le bouchon sauter.

Après quelque temps la réaction se calme et on laisse le flacon bien bouché pendant 12 heures à la température du laboratoire, en ayant soin d'agiter de temps en temps.

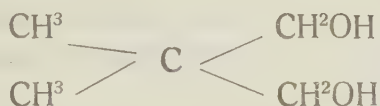
Le liquide reste incolore, ce qui montre qu'il ne se forme pas de produits de polymérisation.

On traite comme précédemment.

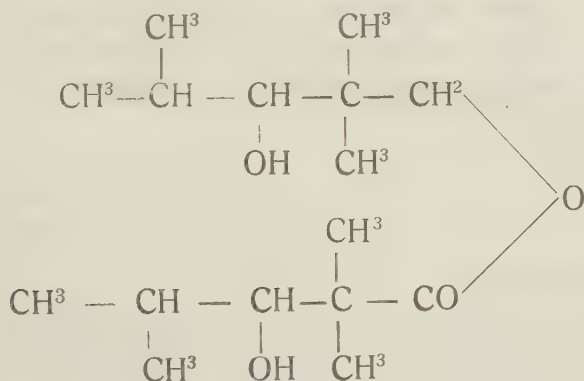
Par distillation dans le vide, on obtient trois produits que nous avons pu identifier :

Le premier passe à 78°, sous 14 mm, il est formé par l'aldol mixte dimère.

Le deuxième distille à 97°, sous 17 mm c'est le diméthyl-2-2 propanediol-1-3



et le troisième est formé par l'isobutyrate du triméthyl-2-2-4 pentanediol-1-3 dû à la réaction de *Cannizzaro-Titschenko* sur le diisobutanal.



Triméthyl-2-2-4 ol-3 oate de triméthyl-2-2-4 diol-1-3.

Le rendement total obtenu dans cette condensation a été de 52%.

L'aldol mixte dimère a été soumis à la distillation sous la pression ordinaire et nous avons constaté qu'une petite partie se décompose en isobutanal et trioxyméthylène, tandis qu'une grande partie passe à la distillation sans décomposition entre 173-175°.

Cet aldol mixte dimère se présente comme une poudre blanche soluble dans l'eau surtout à chaud, très soluble dans l'alcool et l'éther, à peu près insoluble dans le benzène (différence avec l'aldol monomère qui est soluble dans le benzène). Ne réduit pas l'azotate d'argent ammonical. Donc il ne possède pas de fonction aldéhydique et, comme on le verra plus loin, c'est un éther-sel, dû à la superposition à l'aldolisation de la réaction *Canizzaro-Titschenko*.

Son poids moléculaire a été déterminé par la méthode cryoscopique, en solution acétique, car il ne se dissout que très peu dans le benzène et par refroidissement la solution benzénique se trouble.

Matière employée	0,3795 gr.
Poids du solvant	20,215 gr.
Abaissement observé	0°269

d'où:

	Trouvé	Calculé pour (C ⁵ H ¹⁰ O ²) ²
Poids moléculaire	211	204

Nous avons profité de sa solubilité dans l'eau pour déterminer à l'aide de ce solvant, son poids moléculaire, et nous avons trouvé les chiffres suivants:

Matière employée	0,1005 gr.
Poids du solvant	20,680 gr.
Abaissement observé	0°045

d'où:

	Trouvé	Calculé pour (C ⁵ H ¹⁰ O ²) ²
Poids moléculaire	199	204

Comme sa solubilité n'est pas assez forte dans l'eau

froide nous avons dû prendre très peu de substance et nous avons obtenu un très faible abaissement pour lequel la loi de *Raoult* aurait pu ne plus s'appliquer, le résultat, cependant est encore très satisfaisant.

Soumis à l'analyse, ce dimère a donné les chiffres suivants :

Matière employée	0,2185 gr.
Acide carbonique	0,4705 „
Eau	0,1947 „
d'où en centièmes:	Trouvé Calculé pour
	$(C^5H^{10}O^2)^2$
C	58,7 58,82 %
H	9,9 9,80 %

Nous avons soumis notre produit à la saponification par la potasse alcoolique et obtenu les chiffres suivants :

	Trouvé	Calculé pour
		$(C^5H^{10}O^2)^2$
Indice de saponification	265	274,5

Nous reviendrons plus loin sur le dédoublement de cet éther-sel par la saponification.

e) Enfin pour nous rendre compte de l'influence que peut avoir l'eau dans laquelle l'aldéhyde formique est dissous, nous avons fait une série d'essais en agitant le formol au préalable avec de l'éther.

Dans cette série de condensations nous avons opéré de la façon suivante :

Dans un flacon bouché à l'émeri nous avons agité 100 cc. de formol commercial, titrant 38,5⁰/₁₀, avec 100 cc, d'éther, et pour que le passage de l'aldéhyde formique, dans l'éther soit aussi complet que possible, nous avons conservé le mélange 12 heures, en vas clos en agitant de temps en temps.

A cette solution étherée on ajoute encore 100 cc. d'éther et 36 gr. d'isobutanol, puis on refroidit à -15° et on ajoute, d'un seul coup, 50 cc. de potasse caustique à 15 $^{\circ}$ en ayant soin de bien agiter.

La température est montée à -5° , donc élévation de température de 10° ; l'agitation a duré une heure et demie.

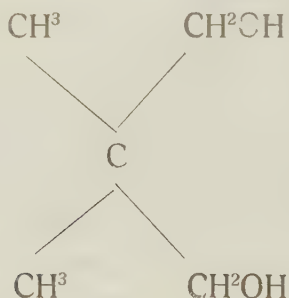
Par distillation du produit séparé nous avons trouvé :

- 1) Isobutyrate de méthyle . . (traces)
- 2) Aldol mixte monomère . . 6 $^{\circ}$ ₁₀.
- 3) Aldol mixte dimère . . 40 $^{\circ}$ ₁₀.
- 4) Ether-sel du diisobutanol (traces).

L'aldol dimère a commencé à cristalliser pendant la distillation et nous avons été obligé d'arrêter pour nettoyer le tube à dégagement.

Le rendement a été calculé en supposant que tout l'aldéhyde formique est passé de l'eau dans l'éther.

Diméthyl-2-2 propanediol-1-3



Ce glycol a été préparé d'abord par *Appel* et *Tollens*^(57 et 59) qui faisaient réagir sur un mélange d'isobutanol et d'aldéhyde formique de la chaux dissoute dans l'eau; et ensuite par *Al. Just*⁽⁵⁶⁾, par l'action de la potasse alcoolique sur le mélange des deux aldéhydes; *Wessely*⁽⁵⁸⁾ l'a obtenu par la réduction de l'aldol mixte

au moyen de l'amalgame d'aluminium et *Bohm* ⁽⁵⁰⁾ en employant comme agent réducteur, l'amalgame de sodium.

Nous avons, comme on l'a vu un peu plus haut, obtenu ce glycol ⁽⁵¹⁾, à côté de l'aldol mixte dimère en employant comme agent de condensation la potasse en pastilles; et aussi par la saponification de l'aldol mixte dimère qui, comme nous l'avons dit plus haut, n'est autre chose qu'un éther-sel, formé par la condensation de deux molécules d'aldol mixte monomère, suivant la réaction de *Cannizzaro-Titschenko*.

Ce glycol se présente comme un liquide incolore, distillant à 97°, sous 11 mm, et à 204° à la pression ordinaire 737 mm.

Il est soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène chaud.

Après quelque temps il cristallise et après recristallisation dans le benzène chaud, d'après la méthode de *Al. Just* ⁽⁵⁶⁾, on obtient des cristaux qui fondent à 127°.

Son poids moléculaire a été déterminé par la méthode cryoscopique à l'aide de sa solution benzénique et nous avons obtenu les chiffres suivants:

Matière employée	0,2937 gr.
Poids du solvant	20,000 gr.
Abaissement obtenu	0°687.
	Trouvé Calculé pour
	$C^5H^{12}O^2$
Poids moléculaire	107 104

Ether diacétique

L'éther diacétique de ce glycol: a été déjà préparé par *Alex. Just* (56).

Nous l'avons obtenu par l'action de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude anhydre.

Il distille à 105-106°, sous un vide de 14^m/_m; on peut le distiller à la pression ordinaire sans le décomposer. Il se présente comme un liquide presque incolore, d'une odeur agréable.

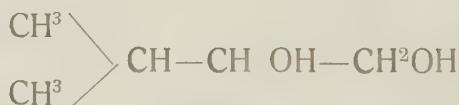
Comme l'éther obtenu par nous est identique à celui préparé par Al. Just qui distille sous 20^m/_m à 108°, nous nous sommes contenté de déterminer seulement son poids moléculaire par la méthode cryoscopique en solution benzénique et nous avons obtenu les chiffres suivants :

Poids de la substance	0,3321
Poids du dissolvant	20,000 gr.
Abaissement observé	0°451

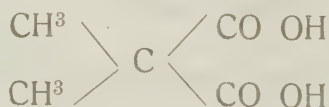
d'où :

	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁶ O ⁶
Poids moléculaire . .	184	188
Nous avons donc bien deux fonctions alcool.		

En ce qui concerne la constitution de ce glycol, Al. Just lui avait attribué au commencement la formule suivante :



mais par la suite, en oxydant ce glycol par le permanganate de potasse, il est arrivé à identifier son diacide comme acide α - α -diméthyl malonique :



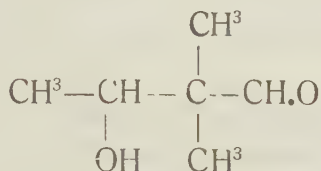
d'ailleurs Flawitzky ⁽⁶²⁾ est arrivé également à la même conclusion.

c) Condensation de l'isobutanal avec l'éthanal.

L'aldol éthyl isobutylique

Diméthyl-2-2 butanol-3 al-1

L'aldol mixte, résultant de la condensation de l'isobutanal avec l'éthanal ou diméthyl-2-2 butanol-3 al-1 répondant à la formule :



a été préparé en 1898 par *Lilienfeld* et *Tauss* ⁽⁶³⁾ par l'action de la potasse caustique sur un mélange équimoléculaire d'isobutanal et d'éthanal.

Ces chimistes firent la condensation de la façon suivante :

Ils mélangèrent les deux aldéhydes, molécule à molécule, et ajoutèrent ensuite de la potasse caustique, mais ils ne disent pas dans leur mémoire de quelle concentration. Ils obtinrent un liquide huileux, bouillant entre 88-90°, sous 22 mm.

Dans le mémoire original on ne trouve pas de rendement, les auteurs donnent seulement le résultat de l'analyse élémentaire.

Nous avons appliqué à la préparation de cet aldol mixte la même méthode que pour le diisobutanal; en changeant légèrement la technique.

Dans la préparation du diisobutanal nous avons vu que pour obtenir un bon rendement il fallait condenser brutalement, on ne peut opérer de même en présence d'éthanal, sous peine d'avoir de fortes pertes par volatilité.

Comme agent de condensation nous avons employé la potasse caustique à 15⁰/₀ et l'opération a été faite sous une bonne réfrigération.

L'aldéhyde éthylique a été obtenu par le dédoublement du paraldéhyde en le distillant avec quelques gouttes d'acide sulfurique, et il a toujours été préparé au moment de l'emploi.

Dans un premier essai de condensation nous avons employé deux molécules d'éthanal pour une molécule d'isobutanal soit :

88 grammes d'éthanal

72 grammes d'isobutanal

250 cc. d'éther

et 50 cc. *KOH* à 15⁰/₀.

Le mélange d'aldéhydes, dissous dans l'éther, a été refroidi à -15⁰ et nous avons ajouté, comme dans le cas de la préparation du diisobutanal, les 50 cc. de potasse, à 15⁰/₀, d'un seul coup, mais la réaction a été tellement violente que la température est montée à 25⁰, soit une élévation de température de 40⁰; la forte pression qui en est résultée a fait sauter le bouchon avec le thermomètre, et l'opération a été perdue :

Pour un deuxième essai :

88 grammes d'éthanal

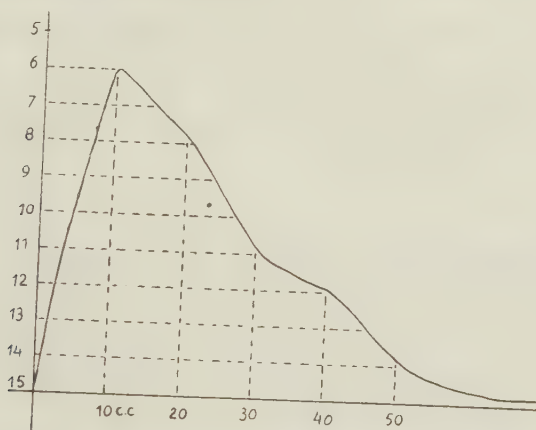
et 72 grammes d'isobutanal

sont dissous dans 250 cc. d'éther et le mélange est refroidi à -15⁰; on ajoute alors les 50 cc. de potasse, à 15⁰/₀, par portions de 10 cc, à la fois. Et on a eu soin de refroidir le réactif, au préalable, à -15⁰ dans un mélange de sel et de glace.

Par addition de la potasse nous avons pu constater qu'aussitôt après avoir ajouté les premiers 10 cc, la température, monte aussitôt à -6⁰, on agite fortement et on

maintient la réfrigération avec beaucoup de soin pour que le thermomètre descend aussi vite que possible. Dans nos expériences, le thermomètre est descendu en 5 minutes ; on ajoute alors de nouveau, encore 10 cc., mais le thermomètre monte seulement à -8° , et après l'addition du reste du réactif, toujours par portions de 10 cc., le thermomètre monte de 4, 3 et 1 degré, donc on peut considérer la réaction comme à peu près achevée dès après l'addition de 20 cc.

L'action du réactif peut être représentée par la courbe ci-dessous, en portant en abscisses les quantités de potasse, et en ordonnées les températures maxima marquées par le thermomètre après chaque addition.



La durée de la condensation est de 15 minutes ; il faut éviter un contact trop long, car le produit prend une teinte jaune de plus en plus foncée, ce qui témoigne un commencement d'altération du produit ; l'odeur aussi se modifie et on perçoit peu à peu une odeur désagréable de produits polymérisés.

Donc on sépare rapidement la potasse et on neutralise.

On ne peut pas reconnaître la fin de l'opération par l'absence d'odeur des aldéhydes, car, même en agitant plus longtemps, on décèle encore l'odeur d'isobutanal et d'éthanal, contrairement aux affirmations de *Lilienfeld* et *Taus* ⁽⁶³⁾ qui disent dans leur mémoire qu'ils firent réagir la potasse jusqu'à ce qu'ils n'observassent plus d'odeur d'aldéhyde; d'ailleurs ils ajoutent que le produit obtenu se présente comme un liquide de couleur foncée, tandis que l'aldol pur est un liquide visqueux, mais tout à fait incolore.

Après traitement nous avons obtenu les produits suivants :

1° — Sous 15 $\frac{m}{m}$ entre 73-75°

2° — Sous 10 $\frac{m}{m}$ entre 86-88°.

Le premier n'est autre chose que l'aldol mixte cherché tandis que le deuxième est formé exclusivement par le diisobutanal.

Le rendement brut a été de 80% sur le total des aldéhydes et représentent l'aldol ou diméthyl-2-2 butanol-3 al-1.

Trouvant une forte proportion de diisobutanal nous pouvions penser qu'en augmentant la proportion d'éthanal nous arriverions à augmenter la proportion de l'aldol mixte. Nous avons donc fait une autre série de condensations en employant 3 molécules d'éthanal pour une d'isobutanal; nous avons pris:

132 grammes d'éthanal fraîchement distillé

72 grammes d'isobutanal

250 cc d'éther

50 cc potasse caustique à 15%.

En employant ces proportions nous sommes arrivés à augmenter un peu le rendement en aldol mixte, en obtenant, cette fois-ci 48% de rendement en aldol mixte, le reste étant formé par du diisobutanal et des traces de diéthanal.

La potasse qui avait servi à la condensation, étant laissée dans un verre, nous avons pu constater qu'après quelque temps elle devenait jaune et rapidement se fonçait, en prenant une odeur très désagréable de punaises puis au fond de verre, après 24 heures, se déposait une substance gommeuse, très épaisse; la coloration et l'odeur sont dues aux produits de polymérisation, car, malgré que nous avons épuisé le réactif par l'éther à plusieurs reprises, il reste certainement de petites quantités d'aldéhydes ou, d'aldols qui, sous l'influence de l'agent de condensation et de la température se polymérisent.

La polymérisation, dans le cas de l'isobutanal seul, est plus lente et l'odeur est moins forte que dans le cas du mélange des deux aldéhydes.

L'aldol éthyl-isobutylique

Ou diméthyl-2-2 butanol-3 al-1 se présente comme un liquide visqueux incolore, qui réduit le nitrate d'argent ammoniacal; en vieillissant il se contracte et devient de plus en plus visqueux, au fond du flacon on aperçoit un commencement de cristallisation. Malgré sa grande tendance à la polymérisation, après 5 mois de repos, il n'est pas encore tout à fait cristallisé. Il ne donne pas d'indice de saponification, donc il ne contient pas de fonction éther-sel et il ne fixe pas le brome.

Pour mettre en évidence sa rapide polymérisation nous avons pris son poids moléculaire aussitôt après l'avoir distillé, et 24 heures, après et nous avons trouvé :

1^o avec l'aldol fraîchement distillé.

Poids de la substance	0,2357 gr.
Poids du solvant (Benzène)	20,000 „
Abaissement observé	0°491

d'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^6H^{12}O^2$
Poids moléculaire . . .	116	120
2 ^o Après 24 heures de distillation.		
Poids de la substance		0,2067
Poids du solvant		20,000 gr.
Abaissement observé		0°225

d'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^6H^{12}O^2$
Poids moléculaire . . .	116	187

Il en résulte donc qu'après 24 heures l'aldol mixte est déjà pour les $\frac{2}{3}$ à l'état de dimère.

Soumis à l'analyse il a donné les chiffres suivants :

Matière première	0,2763
Acide carbonique	0,6276
Eau	0,2588

d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^6H^{12}O^2$
C	61.9	62.07
H	10.4	10.35

Le diméthyl-2-2 butanol-3 al-1 possède les constantes suivantes :

$$d_{20}^{20} = 0,971 \quad n_{20}^{20} = 1,44834$$

d'où :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + \frac{M}{D} = 31,773$$

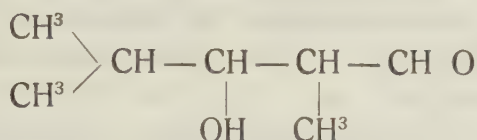
$$\text{Calculé : } R_m = 31,426$$

d) Condensation de l'isobutanal avec le propanal.

Aldol propyl isobutylique

(Diméthyl-2-4 pentanol-3 al.-1).

En condensant l'isobutanal avec le propanal on engendre l'aldol mixte propyl isobutylique :



Le diméthyl-2-4 pentanol-3 al.-1 a été déjà préparé par *M. Kohn* ⁽⁶⁴⁾ en 1901, en faisant réagir sur des quantités équimoléculaires des deux aldéhydes une solution concentrée de carbonate de potasse, à la température ordinaire.

Nous avons employé pour la condensation de l'isobutanal avec le propanal la même méthode que pour les autres aldols. Comme agent de condensation nous avons utilisé la potasse caustique en solution à 15⁰/₁₀.

Dans nos premiers essais nous avons employé une demi-molécule d'isobutanal pour une molécule d'aldéhyde propylique, en prenant les quantités suivantes :

58 grammes de propanal

36 grammes d'isobutanal

150 cc. d'éther

50 cc. de potasse caustique à 15⁰/₁₀.

La potasse a été ajoutée par portions de 10 à 20 cc. en agitant.

La première addition de 10 cc. a fait monter la température de -16° à -8°; refroidissement à -15° en 10 minutes, puis addition de 20 cc. de potasse; relèvement de -15° à -12°; refroidissement en cinq minutes et addition

de 20 cc. de potasse qui ne fait remonter le thermomètre que de 1°. Dernière agitation pendant un quart d'heure, la température descend à - 20°. L'opération a donc demandé au maximum 30 minutes et la température est restée comprise entre - 8° et - 20°.

Le rendement brut a été de 74,90%.

Lorsque la condensation est terminée, il faut vite séparer la potasse, qui a une forte action déshydratante sur l'aldol formé.

Le produit de la condensation est traité comme pour les autres aldols.

Par la distillation dans le vide nous avons obtenu :

- 1) Produits de décomposition jusqu'à 75°
- 2) à 91 — 92°, sous un vide de 14 $\frac{m}{m}$
- 3) à 95 — 96°, — — de 14 $\frac{m}{m}$
- 4) 109 — 110°. — — de 12 $\frac{m}{m}$

Le résultat de la distillation calculé pour % sur 74,90 de rendement a donc été :

- 10 % produits de décomposition
- 25 % d'aldol mixte propyl isobutylique
- 40 % de diisobutanol
- 20 % d'éther-sel du diisobutanol
- 5 % reste dans le ballon à distillation constitué

par des produits de polymérisation.

On voit que malgré l'élévation du rendement brut, le rendement en aldol mixte est faible, tandis que nous avons un fort rendement en diisobutanol, il y avait donc apparemment un excès d'isobutanol, aussi dans une autre série de condensations, nous avons augmenté les proportions d'aldéhyde propylique en prenant les quantités suivantes :

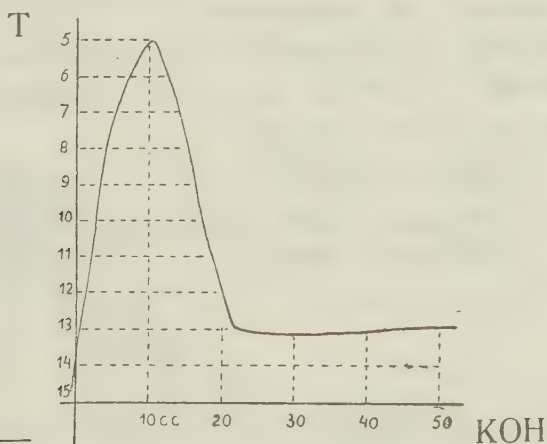
36 grammes d'isobutanol
 87 grammes de propanal
 200 cc. d'éther
 50 cc. de potasse caustique à 15%

Le réactif condensant a été ajouté par portions de 10 et 15 cc. à la fois ; les deux premières additions ont été de 10 cc. et les deux dernières de 15 cc.

En ajoutant les premiers 10 cc. la température monte de 10°, donc réaction plus forte que dans la première série de condensations, tandis qu'en ajoutant les autres quantités la réaction est très faible, le thermomètre ne montant que de 2°.

On peut montrer la marche de la réaction par le diagramme suivant, en portant en abscisses les quantités de réactif et en ordonnées les températures.

La courbe a exactement la même allure que dans la condensation avec l'éthanal.



Pour contrôler expérimentalement les données du diagramme, nous avons fait un essai en n'employant que 20 cc. de réactif à 15% et nous avons constaté que le rendement était sensiblement le même.

On voit aussi dans cette condensation que la courbe représentant la marche de la réaction est plus régulière que dans le cas de l'isobutanol et de l'éthanol.

La durée de la condensation a été de 33 minutes.

Par distillation dans le vide nous avons obtenu :

1. Des traces d'aldéhyde éthylénique de l'aldol mixte
2. De l'aldol mixte propyl isobutylique
3. De l'éther-sel de l'aldol mixte avec le propanal.

Le rendement brut a été de 75% et la plus grande partie est formée par l'aldol mixte.

L'aldol mixte ou diméthyl - 2 - 4 pentanol - 3 al - 1, se présente comme un liquide très épais ; (c'est le plus visqueux des aldols que nous avons préparés) ; qui distille, sous un vide de $14^m|_m$, entre 90-91°. Il ne fixe pas le brome, forme le miroir avec l'azotate d'argent ammoniacal, ne présente pas d'indice de saponification, donc il ne contient pas de fonction éther-sel. Distillé à la pression ordinaire, il se décompose.

Son poids moléculaire a été établi par la méthode cryoscopique à l'aide de sa solution benzénique et nous a fourni les chiffres suivants :

Matière employée	0,440 gr.
Poids du solvant	20,000 gr.
Abaissement observé	0°815

d'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^7H^{14}O^2$
Poids moléculaire	135	130

En voulant nous assurer si cet aldol mixte se polymérise aussi vite que les autres et si la prise des constantes doit être faite aussitôt après la distillation ou non, nous avons repris son poids moléculaire après 24 heures

Matière employée	0,375	gr.
Poids du solvant	20,000	gr.
Abaissement observé . . .	0 ^o 478	

d'où :

	Trouvé	Calculé pour C ⁷ H ¹⁴ O ²
Poids moléculaire	136	130

Dans la limite de précision de la méthode, il n'y a pas eu de modification appréciable. Cet aldol paraît donc être moins rapidement polymérisable que les précédents.

Soumis à l'analyse cet aldol mixte a donné les chiffres suivants :

Matière employée	0,2731	gr.
Acide carbonique	0,6421	„
Eau	0,2654	„

d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁷ H ¹⁴ O ²
C	64,2	64,62
H	10,8	10,77

Le diméthyl-2-4 pentanol-3 al-1 possède les constantes suivantes :

$$D_{20}^{20} = 0,947 \qquad n_D^{20} = 1,45207$$

d'où :

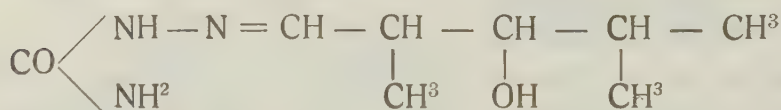
$$\frac{n^2-1}{n^2+2} + \frac{M}{D} = 36,448$$

$$\text{Calculé : } R_m = 36,029$$

Pour mettre en évidence la fonction aldéhydique de notre produit nous avons préparé sa semicarbazone à l'aide de la semicarbazide libre, obtenue comme nous avons dit plus haut. D'ailleurs c'est la seule semicarbazone que

nous avons pu obtenir avec les aldols, car avec le diisobutanal et avec l'aldol mixte éthyl isobutylique on ne peut pas obtenir les semicarbazones respectives à cause de la grande tendance de l'aldol à se polymériser.

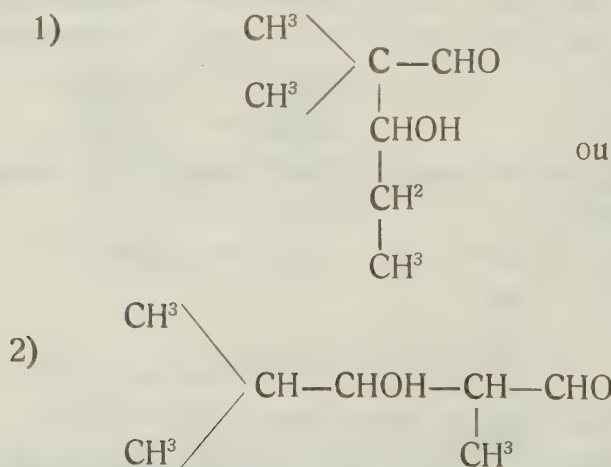
La semicarbazone de cet aldol correspond à la formule :



Cette semicarbazone se présente comme une poudre blanche qui fond à 67°.

Constitution de l'aldol mixte propyl isobutylique.

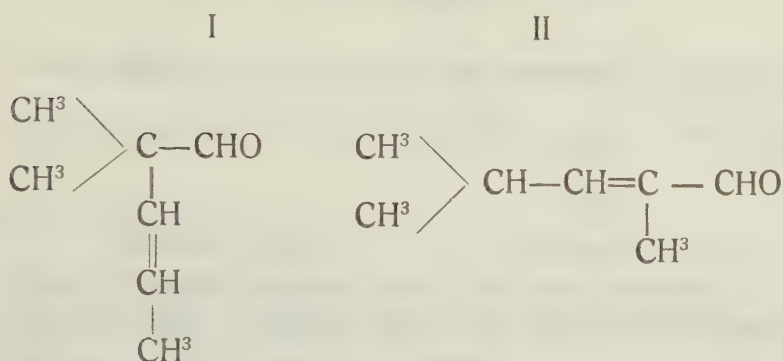
La condensation de deux aldéhydes peut se faire en deux sens, soit dans notre cas :



Nous avons cherché à établir à laquelle de ces deux formes appartient notre aldol.

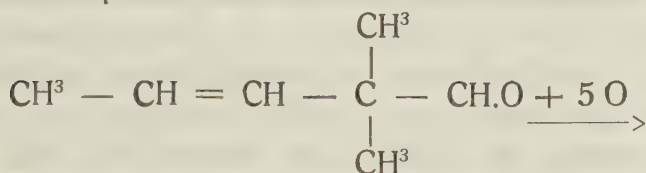
A cet effet nous avons transformé cet aldol au

moyen de la potasse caustique à 50%, à une température variant entre 28°—30° en aldéhyde éthylénique, qui ne pouvait avoir qu'une des deux formes :

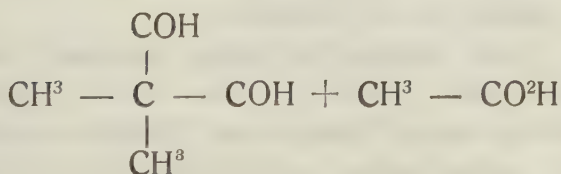


Pour choisir entre les deux, nous avons oxydé l'aldéhyde éthylénique au moyen du permanganate de potasse, en solution à 3%, afin de couper la double liaison.

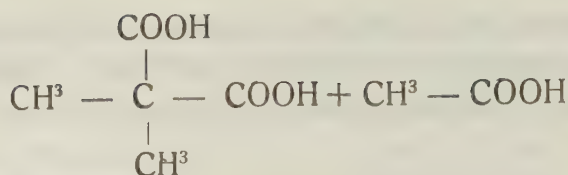
Dans le premier cas nous devons obtenir :



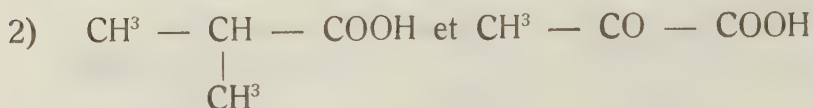
1)



ou si l'oxydation était poussée plus loin, l'acide formyl-isobutyrique devait se transformer en acide diméthylmalonique, correspondant à la formule :



Dans le deuxième cas l'oxydation nous aurait donné :



Acide isobutyrique

Acide pyruvique

L'obtention par l'oxydation permanganique de l'acide diméthylmalonique et de l'acide acétique était attendue, car normalement les aldéhydes auraient dû se condenser suivant la formule 1, mais nous avons obtenu en effet l'acide isobutyrique et l'acide pyruvique.

Ces deux acides ont été identifiés et spécialement l'acide pyruvique qui était spécifique dans cette réaction, a été identifié par sa phénylhydrazine, obtenue par précipitation à l'aide du chlorhydrate de phénylhydrazine.

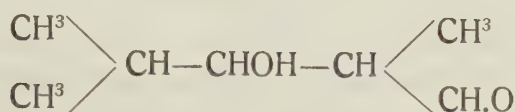
La phénylhydrazone est donnée dans la littérature comme caractéristique de l'acide pyruvique; elle se présente comme une poudre jaune marron. En plus, nous avons fait sur l'acide pyruvique quelques réactions pour bien nous assurer de sa présence.

Ainsi, nous avons fait une solution de chlorure ferrique dans l'éther et nous avons ajouté une goutte de notre acide. Nous avons obtenu une coloration rouge clair; cette réaction a été indiquée par *Gazzarolli-Turnlack* ⁽⁶⁵⁾.

Donc la condensation se fait d'après la formule II, l'aldéhyde isobutyrique fournissant l'oxygène nécessaire pour la formation de la fonction alcool et l'hydrogène

étant fourni par le groupement $\text{—CH}^2\text{—}$ voisin de la fonction aldéhydique du propanal.

On peut par suite attribuer à l'aldol mixte le formule suivante qui est indiscutablement établie :

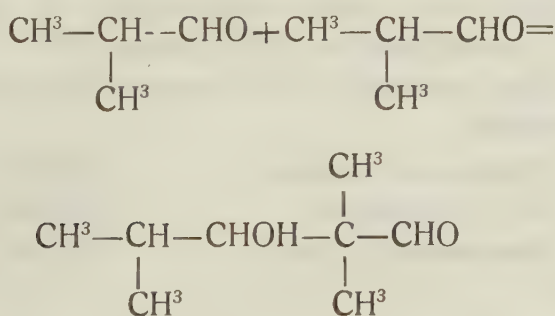


c'est le diméthyl-2-4 pentanol-3 al-1

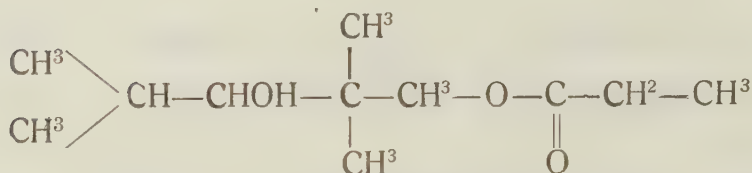
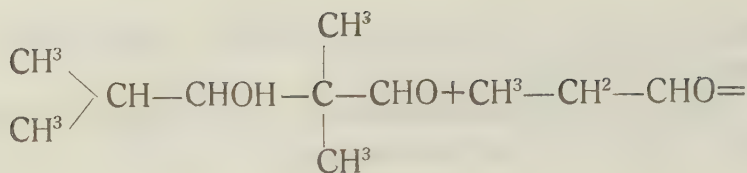
Propionate de triméthyl-2-2-4 pentanediol-1-3

Cet éther-sel provient de la condensation de l'isobutanal avec le propanal et cette condensation doit se produire en deux phases.

Dans la première phase, deux molécules d'isobutanal se condensent en engendrant l'aldol correspoadant.



Dans la deuxième phase, le diisobutanal se trouvant en présence d'un excès de propanal, se condense avec lui pour donner naissance à l'éther-sel correspondant, suivant la réaction :



Il se produit donc une étherification suivant la réaction de *Cannizzaro-Titschenko*, réaction que nous avons déjà rencontrée en condensant l'isobutanal sur lui-même.

Le propionate du triméthyl-2-2-4 pentanediol-1-3 se présente comme un liquide visqueux, incolore, bouillant entre 104-106°, sous 14 ^m/_m. Distillé à la pression ordinaire, il se décompose. Il ne réduit pas l'azotate d'argent ammoniacal, donc il ne possède pas de fonction aldéhydique.

Saponifié par la potasse alcoolique il a donné un indice de saponification de 265 (théorie 277).

Le poids moléculaire de ce corps a été pris en solution benzénique :

Poids de la matière	0,2157 gr.
Poids du solvant	20,000 gr.
Abaissement observé	0°,259 gr.

d'où :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{22}\text{O}^3$
Poids moléculaire	209	202

La propionate du triméthyl-2-2-4 pentanediol-1-3 possède les constantes suivantes :

$$D_{18}^{18} = 0,944$$

$$n_{18}^{18} = 1,45157$$

d'où :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 56,658$$

$$\text{Calculé: } R_m = 56,124$$

Nous avons saponifié cet éther-sel par la potasse alcoolique et nous avons trouvé de l'acide propionique identifié par son point d'ébullition et un glycol que nous avons identifié avec celui obtenu par la saponification de l'isobutyrate du triméthyl-2-2-4 pentanediol-1-3 ; Il ne reste donc aucun doute sur sa constitution.

e) Condensation de l'isobutanal avec le butanal normal.

Malgré l'insuccès prévu déjà depuis le commencement de cette condensation, nous avons essayé de condenser ces deux aldéhydes dans le but d'obtenir, non seulement l'aldol correspondant, mais aussi l'aldéhyde éthylénique qui en dérive par déshydratation.

La condensation des deux aldéhydes a été effectuée comme précédemment; les agents de condensation employés étant la potasse caustique, en solution à 15 %, et le carbonate de potasse en solution concentrée.

Dans la première série de condensations nous avons employé les quantités suivantes :

36 gr. d'isobutanal,
36 gr. de butanal normal
200 cc. d'éther

et 50 cc. de potasse caustique à 15%.

Le mélange d'aldéhydes dissous dans l'éther a été refroidi à -15° et après nous avons ajouté d'un seul coup la potasse, en agitant. La température monte seulement de 8°, donc, malgré l'addition globale de la potasse la réaction reste modérée.

L'agitation a duré 30 minutes.

Par la distillation du produit condensé nous avons obtenu :

1° — du diisobutanal

2° — du dibutanal

3° — de l'aldéhyde éthylénique de l'aldol mixte.

Le rendement total a été de 85 %, sur lequel 45 % représentent l'aldéhyde éthylénique.

Nous avons essayé de distiller dans un meilleur vide mais nous avons observé que, dès le commencement du chauffage il se séparait de l'eau dans le ballon, le liquide se troublait, et donnait une émulsion. Il se produisait donc une déshydratation de l'aldol mixte pour engendrer l'aldéhyde correspondant et il est curieux de constater que, seul l'aldol mixte est instable tandis que les deux aldols qui l'accompagnent formés chacun de deux molécules identiques, sont parfaitement stables.

De plus, après avoir chassé l'eau, le liquide qui distille avait la couleur jaune, qui accompagne fréquemment nos aldéhydes éthyléniques.

Nous avons essayé aussi de condenser l'isobutanal avec le butanal en employant comme agent de condensation le carbonate de potasse en solution concentrée. La condensation a été effectuée à -18° et a duré 30 minutes.

Le rendement obtenu a été très mauvais, 10 %, et le produit était formé presque exclusivement de diisobutanal.

En résumé, dans la condensation de l'isobutanal avec le butanal, nous avons obtenu comme produit principal seulement l'aldéhyde éthylénique de l'aldol, avec un rendement de 45 %.

Cet aldéhyde sera décrit dans le chapitre suivant quand nous étudierons les composés de déshydratation de nos aldols.

f) Condensation de l'isobutanol avec l'isovaléral.

Nous avons condensé l'isobutanol avec l'isovaléral dans le but d'obtenir l'aldol correspondant, mais nous n'avons pu y arriver, car il se déshydrate à la distillation, même sous un vide de $4 \frac{\text{m}}{\text{m}}$.

Pour condenser les deux aldéhydes nous avons opéré à -20° sur le mélange suivant :

36 grammes d'isobutanol
43 grammes d'isovaléral
200 cc. d'éther

et comme agent de condensation, nous avons employé la potasse caustique à 15 %.

La distillation a été faite avec la pompe de *Gaiffe*, mais comme nous l'avons dit, il nous a été impossible d'empêcher la déshydratation et nous n'avons pu préparer que l'aldéhyde éthylénique, comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

Le rendement de la condensation a été de 49 % de la théorie.

CHAPITRE III

DÉSHYDRATATION DES ALDOLS. PRÉPARATION DES ALDÉHYDES ÉTHYLÉNIQUES

La méthode générale de la préparation des aldéhydes éthyléniques consiste dans la déshydratation des aldéhydes à fonction alcool ou aldols.

Si un aldéhyde est chauffé avec une solution aqueuse d'acétate de soude, il se produit simultanément l'aldolisation, dans la première phase, et la déshydratation, dans la deuxième. Ainsi le méthyl-2 pentène-2 al-1 a été préparé en partant du propanal.

Les agents de déshydratation appliqués aux aldols sont très variés.

On a employé la sulfate acide de potasse, la potasse caustique, l'iode, l'acide oxalique sec, le chlorure de zinc, etc.

Sommelet ⁽⁶⁶⁾ a indiqué une méthode pratique pour la préparation des homologues supérieurs de l'acroléine, qui consiste à traiter par l'acide formique ou l'acide oxalique sec les éthers-oxydes de glycérines.

Pour la préparation des aldéhydes éthyléniques correspondant à nos aldols nous avons employé la potasse caustique à 50%, l'iode et l'acide oxalique anhydre.

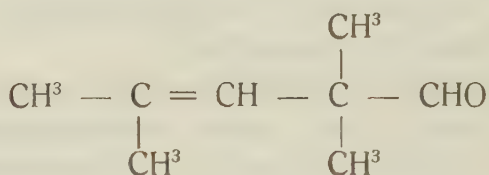
Les aldéhydes éthyléniques correspondant aux aldols mixtes de l'isobutanal avec le butanal et avec l'isovaléral

ont été obtenu directement par la distillation des produits de condensation, sans aucun agent de déshydratation.

Nous étudierons dans ce chapitre la déshydratation de nos aldols ainsi que, les propriétés de ces aldéhydes éthyléniques.

a) DÉSHYDRATATION DU DIISOBUTANAL. Triméthyl-2-2-4 pentène-3 al-1.

Les premiers essais pour obtenir le triméthyl-2-2-4 pentène-3 al-1 correspondant à la formule :



ont été faits par *Oeconomides* ⁽⁶⁷⁾, en 1881, qui fit réagir sur l'isobutanal de l'acide chlorhydrique gazeux, et obtient une huile foncée, bouillant entre 230—231°, sous une pression de 771,6 ^{mm}_m et ayant une densité égale à 0.9575.

Ce corps, d'ailleurs ne correspond pas du tout à l'aldéhyde éthylénique cherché *Lieben* ⁽⁶⁸⁾ dans une communication privée, notée, dans le dictionnaire de *Beilsten*, reconnaît également que ce corps ne correspond pas à cet aldéhyde, et probablement, doit être souillé d'impuretés. Ausitôt qu' *Oeconomides* eut publié son mémoire, *Lieben* chargea *Fossek* ⁽⁶⁹⁾ de reprendre cette étude.

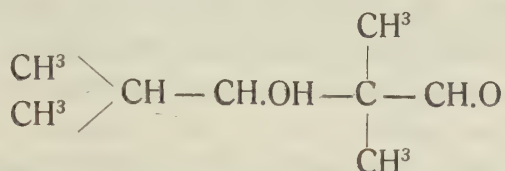
Ce chimiste fit réagir, d'après la méthode de *Lieben* et *Zeisel* ^[70], une solution concentrée d'acétate de soude sur l'isobutanal en tube scellé, chauffé à 150°, et il obtint ainsi le triméthyl-2-2-4 pentène-3 al-1.

La préparation indiquée par *Fossek* était pénible et

même dangereuse parce qu'il fallait opérer en tube scellé.

Nous avons préparé ce même aldéhyde éthylénique par la déshydratation directe du diisobutanol.

Cet aldol ne peut se déshydrater que dans un seul sens, comme le montre sa formule de constitution :



Nous avons d'abord essayé la déshydratation au moyen d'une trace d'iode, méthode préconisée par *Harold Hibbert* ⁽⁷⁾ et employée avec succès par *MM. V. Grignard* et *A. Westermann* ⁽⁷²⁾ pour l'obtention de l'éthyl-propyl-acroléine, à partir du diibutanol, mais dans notre cas les résultats ne furent pas encourageants.

Ils s'améliorèrent un peu en prenant l'acide oxalique anhydre dans la proportion de 4%.

On opère dans un ballon à col court portant une petite colonne Vigreux; au commencement, on chauffe tout doucement pour que la déshydratation soit complète, et aussi pour empêcher que la mousse qui se forme pendant le chauffage, ne franchisse pas la colonne à distiller.

On obtient ainsi un liquide qu'il faut sécher sur du sulfate de magnésium anhydre et redistiller de nouveau.

Le rendement n'est pas satisfaisant et l'opération est assez difficile à cause de la mousse.

Nous avons obtenu un meilleur rendement avec la méthode à la potasse caustique, décrite par *MM. V. Grignard* et *P. Abelman* ⁽¹⁵⁾ pour la préparation de l'aldéhyde tiglique méthyl-2 butène-2 al-1 correspondant à l'aldol éthyl-propylique.

Cette méthode est la suivante : lorsque l'aldolisation est terminée, on distille sommairement l'aldol pour éliminer les résines et ensuite on le dissout dans 200 cc. d'éther, placés dans un ballon muni d'un thermomètre.

On plonge le ballon en agitant dans une grande terrine contenant de l'eau à la température de 28-30°.

Quand cette température est atteinte on retire le ballon et on ajoute, peu à peu, une solution de potasse à 50%, tout en agitant bien et en plongeant de temps en temps le ballon dans l'eau. Si on aperçoit que thermomètre indique une trop forte élévation de température, il faut refroidir aussitôt sous le robinet, car si la température s'élève on est exposé à une brusque résinification.

La potasse doit être ajoutée peu à peu et avec beaucoup de précaution car une trop forte dose de réactif provoquera également la polymérisation. Celle-ci se manifeste par l'apparition d'abord d'une teinte jaune qui vire presque aussitôt au jaune orangé. Nous avons particulièrement constaté cette grande sensibilité de l'aldéhyde au réactif potassique, dans le cas de l'aldol éthyl-isobutyrique.

L'essentiel est d'arrêter l'addition de la potasse et le chauffage au moment propice.

Cette méthode est, en somme très simple, mais elle demande une certaine habileté.

Quand la déshydratation est effectuée, il faut séparer vite la potasse pour empêcher son action sur le produit. On épuise rapidement la potasse par l'éther et on neutralise toute la solution étherée avec de l'acide acétique dilué ; finalement on lave avec une solution concentrée de bicarbonate de soude.

On chasse l'éther au bain-marie et l'aldéhyde est

ensuite distillé à la pression ordinaire. Le rendement a été de 35% sur l'aldol pur.

Le triméthyl-2-2-4 pentène-3 al-1 distille, sous un vide de 14 mm, entre 61-62°, et, à la pression ordinaire, entre 149—150° sans décomposition.

Cet aldéhyde se présente comme un liquide incolore, tandis que s'il y a une trace de produits de polymérisation, il se colore en jaune; il possède une odeur assez agréable.

Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal en formant un beau miroir d'argent, et fixe le brome.

Le poids moléculaire a été déterminé par la méthode cryoscopique en solution benzénique et nous a donné les chiffres suivants:

Matière employée . . .	0,350 gr.
Poids du solvant . . .	12,000 gr.
Abaissement observé . . .	1° 14.

d'où :

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ O
Poids moléculaire	127	126

L'analyse a donné les nombres suivants:

Poids de la substance. .	0,2132 gr.
Acide carbonique	0,5933 „
Eau	0,2149. „

d'où, en centièmes:

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ O
C	75,9	76,19
H	11,2	11,11

Le triméthyl-2-2-4 pentène-3 al-1 possède les constantes suivantes:

$$D_{16}^{16} = 0.871 \quad n_{16} = 1,44707$$

d'où :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{D}{M} = 38.716$$

$$\text{Calculé : } Rm = 38.660$$

L'indice de brome a été déterminé par la méthode de *Rupp* et *Brachmann* ⁽⁴⁹⁾ que nous avons décrite dans le chapitre précédent.

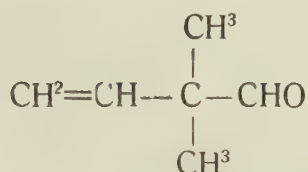
Nous avons trouvé :

Indice de brome 121, calculé pour une double liaison, $C^8H^{14}O$, 127.

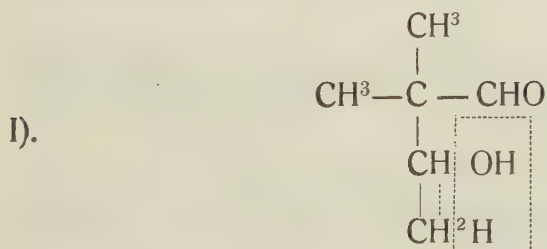
Toutes les propriétés s'accordent parfaitement avec la formule admise.

b) DÉSHYDRATATION DE L'ALDOL ÉTHYL — ISOBUTYLIQUE

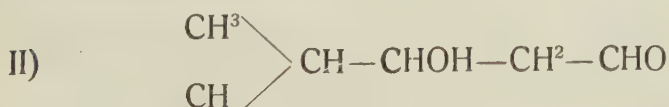
Diméthyl-2-2 butène-3 al-1



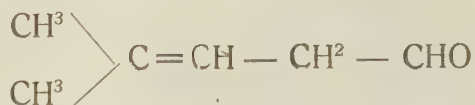
Cet aldéhyde éthylénique ne peut avoir que la forme, indiquée ci dessus car, dans l'aldol l'oxhydrile ne trouve de l'hydrogène qu'au carbone 4.



Mais il faut remarquer que la condensation de l'isobutanal avec l'éthanal pourrait se faire d'une autre manière en donnant l'aldol :



et dans ce cas l'aldéhyde correspondant devrait avoir la formule :



Pour choisir entre ces deux formules nous avons effectué l'oxydation au moyen d'une solution de permanganate de potasse à 3%, dans le but de couper la double liaison et d'étudier les produits qui en résultent.

Si l'aldéhyde possède la forme (1) l'oxydation ménagée doit fournir l'acide formique et l'acide formyl-isobutyrique ou, plutôt par oxydation plus avancée, l'acide diméthyl malonique tandis que si nous avons la forme (2) nous obtiendrons de l'acétone et de l'acide malonique.

L'oxydation effectuée sur l'aldéhyde éthylénique de l'aldol mixte nous a prouvé que nous sommes en présence de la formule (1).

Il est curieux de constater que l'aldol mixte propyl-isobutylique a une constitution différente qui correspond à la deuxième hypothèse.

L'aldol est traité, comme précédemment par la potasse à 50% à une température comprise entre 28—30°, mais comme nous l'avons déjà dit il faut apporter à cette opération un soin tout particulier en raison de la sensibilité de l'aldéhyde.

Le diméthyl-2-2 butène-3 al-1 distille à la pression ordinaire (764 mm) entre 129-130°.

Le rendement obtenu n'a pas dépassé 37%, par rapport à l'aldol employé.

Cet aldéhyde se présente comme un liquide incolore,

d'une odeur piquante, qui fixe le brome et forme un miroir avec l'azotate d'argent ammoniacal.

Le poids moléculaire a été déterminé en solution benzénique et nous a fourni les chiffres suivants :

Matière employée	0,2586 gr.
Poids du dissolvant	12,000 gr.
Abaissement observé	1°070

d'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^6H^{10}O$
Poids moléculaire	101	98

L'analyse nous a donné :

Matière employée	0,2295 gr.
Acide carbonique	0,5872 „
Eau	0,2115 „

d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^6H^{10}O$
C	73,3	73,47
H	10,3	10,20

Cet aldéhyde possède les constantes suivantes :

$$D_{19,5}^{19,5} = 0,862 \quad n_{19,5} = 1,42601$$

d'où :

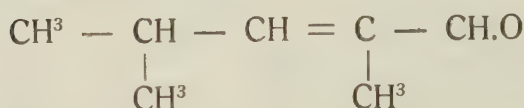
$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 29,298$$

$$\text{Calculé :} \quad \text{Rm.} = 29,510$$

L'indice de brome a été trouvé égal à 154, calculé pour une double liaison 163.

c) DÉSHYDRATATION DE L'ALDOL PROPYL- ISOBUTYLIQUE

Diméthyl-2-4 pentène-2 al-1



Cet aldéhyde se forme en petite quantité, nous l'avons vu, par la distillation dans le vide de l'aldol correspondant.

Nous l'avons préparé par la méthode à la potasse.

Le rendement a été de 75% par rapport à l'aldol employé, c'est le seul aldéhyde que j'aie pu obtenir avec un rendement aussi fort.

Le diméthyl-2-4 pentène-2 al-1 se présente comme un liquide un peu jaune, d'odeur assez agréable, qui fixe le brome et donne un miroir par réduction de l'azotate d'argent ammoniacal.

Son poids moléculaire pris dans le benzène nous a fourni les chiffres suivants:

Matière employée		0,3021 gr.
Poids du solvant		20,000 gr.
Abaissement observé		0°6985 „

d'où :

	Trouvé	Calculé pour C ⁷ H ¹² O
Poids moléculaire . .	108	112

L'analyse a fourni les chiffres suivants :

Matière employée	0.2623 gr.
Acide carbonique	0,7133 gr.
Eau	0,2573

d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁷ H ¹² O
C	74,3	75
H	10.9	10.75

Cet aldéhyde éthylénique possède les constantes suivantes :

$$D_{20}^{20} = 0,854 \quad n_{20} = 1,42251$$

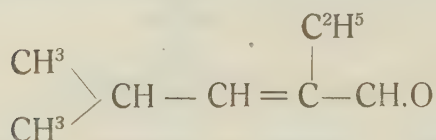
d'où :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \times \frac{M}{D} = 34,560$$

$$\text{Calculé : } R_m = 34,113$$

L'indice de brome, d'après la méthode de *Rupp* et *Brachmann*, a été trouvé égale à 136, calculé pour une double liaison 142,8.

d) Diméthyl-3-5 hexène-3 al-1.



L'aldéhyde étylénique correspondant à l'aldol mixte butyl-isobutylique instable, a été obtenu par simple distillation de cet aldol sans aucun agent de déshydratation. Le rendement est ainsi de 45%.

Le diméthyl-3-5 hexenal-3-1 bout à 163-165°, à la pression ordinaire, sans décomposition, et sous un vide de 14^m_{mm}, il distille à 74°.

Cet aldéhyde se présente comme un liquide jaune, et cette couleur est bien celle de l'aldéhyde, car pendant la distillation le liquide prend cette teinte. Il fixe le brome et forme le miroir d'argent.

Son poids moléculaire a été déterminé par la méthode cryoscopique, à l'aide de sa solution benzénique et nous a fourni les chiffres suivants:

Poids de la matière . . .	0,3257 gr.
Poids du solvant . . .	20,000 gr.
Abaissement observé. . .	0°667

d'où:

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ O
Poids moléculaire . . .	122	126

Il possède les constantes suivantes :

$$D_{15}^{15} = 0,872 \qquad n_{15} = 1,44406$$

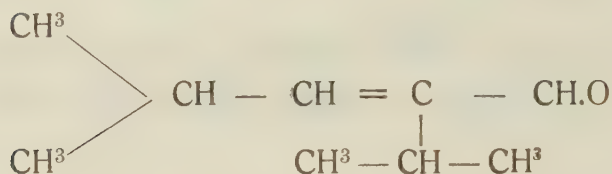
d'où:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 38,448$$

$$\text{Calculé: } R_m = 38,636$$

L'indice de brome déterminé par la méthode de Rupp et Brachmann a donné 118, calculé pour une double liaison 127.

e) **Méthyl-4 isopropyl-2 pentène-2 al-1.**



Cet aldéhyde éthylénique correspondant à l'aldol mixte isobutyl-isoamylique qui doit se former par la condensation de l'isobutanal avec l'isovaléral, nous, l'avons obtenu par la déshydratation directe du mélange condensé, qui ne résiste pas à la distillation.

Pour obtenir l'aldéhyde éthylénique nous avons opéré de la façon suivante :

Nous avons pris :

36 gr. d'isobutanal.

42 gr. d'isovaléral.

On dissout dans 200 cc. d'éther et on condense à -20° avec 50 cc. de potasse caustique à 15%. Lorsque la condensation est terminée, on traite comme précédemment. Ensuite le résidu éthéré est mélangé avec 200 cc. d'éther, et on procède à la déshydratation comme pour les autres aldéhydes éthyléniques avec de la potasse caustique à 50% à la température de $28-30^{\circ}$.

Le rendement a été de 49%, par rapport à l'isobutanal.

Par distillation dans le vide on obtient un liquide qui

passé entre 104—106°, sous 14^m_m. Cet aldéhyde distillé à la pression ordinaire (745^m_m) se décompose en partie.

Le méthyl-4 isopropyl-2 pentène-2 al-1 se présente comme un liquide jaunâtre, d'odeur peu agréable.

Son poids moléculaire déterminé par cryoscopie dans le benzène nous a fourni les chiffres suivants :

Poids de la matière	0,2118 gr.
Poids du solvant	20,000 gr.
Abaissement observé	0°, 389

d'où :

	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁶ O
Poids moléculaire	136	140

Cet aldéhyde éthyénique possède les constantes suivantes :

$$D_{14}^{14} = 0,858 \qquad n_{14} = 1,43954$$

d'où :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 43,132$$

$$\text{Calculé : } R_m = 43,319$$

Son indice de brome pris comme précédemment a été trouvé égale à 106 ; calculé 114,2.

CHAPITRE IV

ACTION DES COMPOSÉS ORGANO-MAGNÉSIENS SUR LES ALDOLS ET SUR LES ALDÉHYDES ÉTHYLÉNIQUES CORRESPONDANTS

Maintenant que nous voici en possession d'une méthode pratique pour la préparation des aldols et des aldéhydes éthyléniques dérivés de l'isobutanol nous pourrions les utiliser comme matière première.

En particulier, nous avons pensé que par action des divers composés organo-magnésiens, ils permettraient de préparer de nouveaux corps, glycols et alcools éthyléniques. Nous avons commencé à examiner quelques cas de ce problème.

En général ces réactions marchent normalement, sauf dans le cas de l'addition du groupement phényle au diisobutanol; cependant nous avons pu arriver à surmonter cette difficulté en modifiant un peu la technique des magnésiens.

Pour la commodité de l'exposition nous avons partagé ce chapitre en deux parties:

I — L'action des composés organo-magnésiens sur les aldols pour engendrer des glycols;

II — Leur action sur les aldéhydes éthyléniques pour obtenir des alcools éthyléniques.

I — Action des composés organo-magnésiens sur les aldols

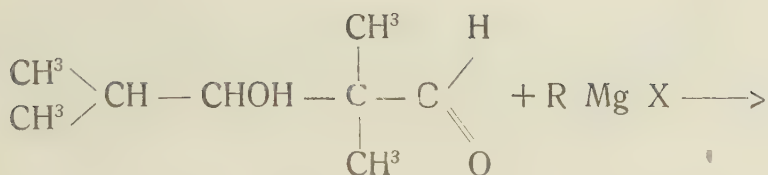
M. V. Grignard a montré le premier comment ses précieux réactifs pouvaient être appliqués à des corps à fonctions complexes.

En particulier, cette réaction a été déjà étudiée par quelques uns de ses élèves, principalement sur les aldéhydes hydroxylés, mais le nombre des mémoires publiés est tout à fait restreint, car la préparation des aldols en quantités notables est toujours une opération laborieuse et délicate, quand il s'agit d'obtenir des produits purs.

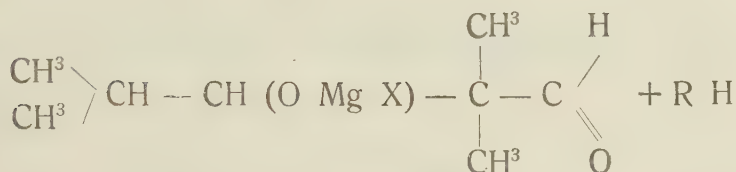
Pour obtenir nos glycols avec le groupement méthyle nous nous sommes servi, d'abord, de l'iodure de méthyle, mais au cours de nos recherches nous nous sommes aperçus que ce dérivé iodé jouait un rôle déshydratant sur le glycol à cause des traces d'iode qu'il contenait ou qu'il pouvait mettre en liberté pendant la réaction; toujours nos produits étaient souillés de composés de déshydratation aussi quoique les manipulations soient plus délicates, nous avons préféré d'employer le bromure de méthyle avec lequel, nous avons toujours eu de bons résultats. Mais nous avons dû éviter même l'amorçage de la réaction avec un petit grain d'iode en raison du pouvoir déshydratant de cet halogène.

Nous avons employé pour tous les aldols transformés en glycol deux molécules de magnésien, car la réaction se passe en trois phases.

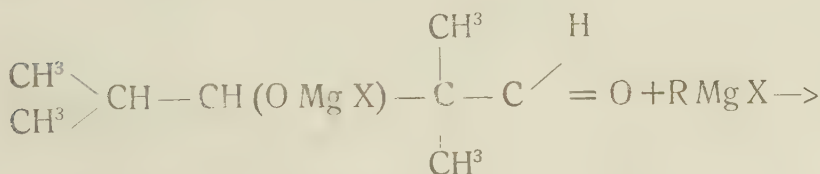
En supposant l'action du diisobutanal sur un composé magnésien, nous pouvons représenter ces trois réactions par les équations suivantes :



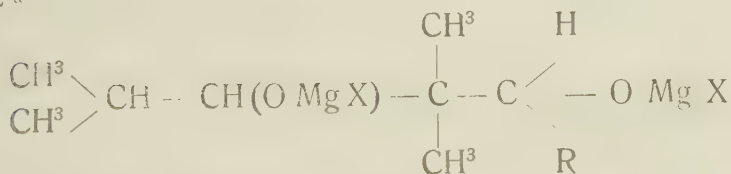
1-a



Une première molécule de magnésien vient bloquer la fonction alcool de l'aldol, avec mise en liberté du carbure correspondant. On peut observer qu'à chaque goutte d'aldol, dissous dans l'éther qui tombe sur le composé organo-magnésien, on entend un bruit semblable au fer rouge, trempé dans l'eau, en même temps, qu'il se produit un dégagement gazeux.

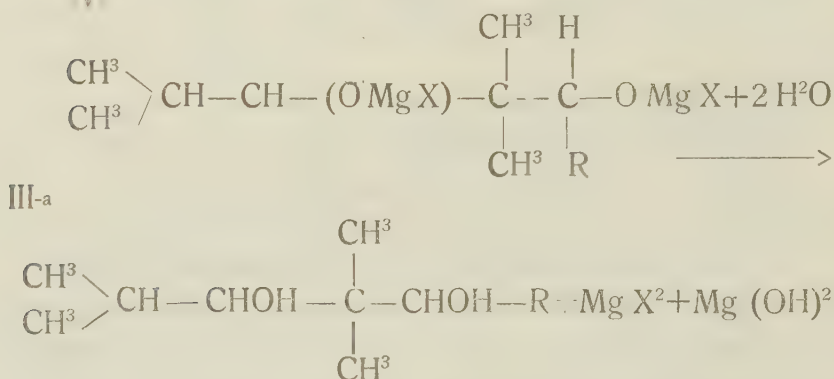


2-a



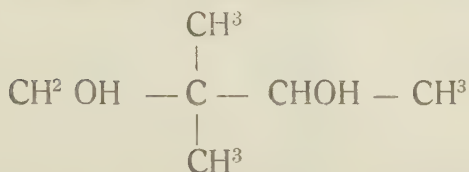
Dans la deuxième phase une deuxième molécule de composé magnésien se fixe sur le groupement aldéhydique en rompant la double liaison de l'oxygène; le groupement Mg X se fixe sur l'O tandis que le radical R se fixe sur le carbone.

3) Enfin la troisième phase correspond à la destruction du composé magnésien par l'eau, avec mise en liberté du glycol, ce qu'on peut représenter par l'équation :



La technique opératoire est trop connue pour qu'il soit utile d'y insister.

Diméthyl-2-2 butanediol-1-3.



Ce glycol a été obtenu par l'action du bromure de méthyle sur l'aldol mixte de l'isobutanol et de l'aldéhyde formique.

Il distille sous 14^{mm}, entre 110—111°, et à la pression ordinaire entre 206—207°, rendement 37%.

Son poids moléculaire a été déterminé, par la méthode cryoscopique, en solution acétique et nous a fourni les chiffres suivants :

Poids de la matière	0,3120 gr.
Poids du solvant	20,000 „
Abaissement observé	0°,524 „

d'où:

	Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ¹⁴ O ²
Poids moléculaire	116	118
L'analyse nous a donné les chiffres suivants :		
Poids de la matière	0,2327 gr.	
Acide carbonique	0,5265 gr.	
Eau	0,2492 gr.	

d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^6 H^{14} O^2$
C	61,7	61,02
H	11,9	11,86

Ce glycol possède les constantes suivantes :

$$D_{20,5}^{20,5} = 0,962 \quad n_{20,5} = 1,44305$$

$$\text{d'où: } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 32,595$$

$$\text{Calculé : } R_m = 32,762$$

Pour mettre en évidence les deux fonctions alcools nous avons pris son indice d'hydroxyle. Nous avons trouvé le nombre suivant :

Indice d'hydrogène 42,95, calculé pour 2 oxhydriles 44,80.

C'est indice d'hydroxyle a été pris en utilisant la méthode qualitative de Tschugaeff ⁽⁷³⁾ et modifiée d'abord par *Zerewitinoff*, mise ensuite au point dans le laboratoire de *M. Grignard*, et permettant d'utiliser la solution étherée de bromure d'éthyl-magnésium avec une précision de l'ordre de 5 à 6‰.

Le principe de l'analyse volumétrique ⁽⁷⁴⁾ donné par *Tschugaeff* est le suivant :

Si l'on ajoute une combinaison hydroxylée complètement sèche à un excès d'iodure de méthyl-magnésium en solution étherée, il y a immédiatement un abondant dégagement gazeux. En effectuant la réaction dans un nitromètre de *Lunge*, avec 0,10 — 0,15 gr. de substance et en recueillant le méthane sur le mercure, on peut calculer son volume en tenant compte de la tension de vapeur de l'éther, de la température et de la pression barométrique.

En. 1903 *H. Hibbert* et *J. J. Sudborough* ⁽⁷⁵⁾ modifièrent la méthode de *Tschugaeff* en préparant l'iodure de méthyl-magnésium dans l'oxyde d'amyle et pour éviter l'action de l'oxygène sur le magnésium, ils travaillèrent en atmosphère d'azote.

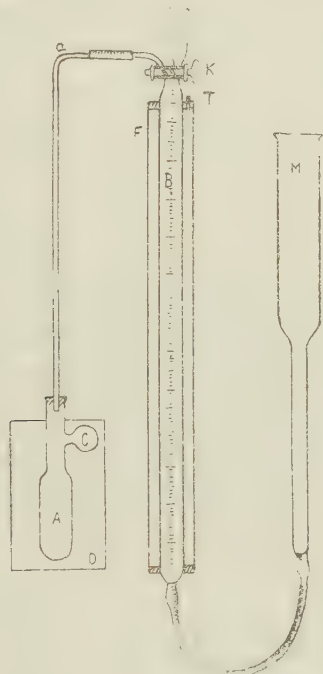


Fig3..

En 1907, *Zerewitinoff* ⁽⁷⁶⁾ reprit l'étude de *H. Hibbert* et *J. J. Sudborough* et prépara le magnésien dans la pyridine séchée sur de la baryte anhydre.

M. V. Grignard modifia ensuite la méthode de *Tschugaeff* et de *Zerewitinoff* de telle façon qu'on prépare le magnésien ($C^2 H^5 Mg Br$) dans l'éther comme d'habitude, la substance dont on veut prendre l'indice d'hydrogène est dissoute aussi dans l'éther et le dégagement gazeux se fait dans un tube gradué entouré d'eau, analogue à celui de la burette de Bunte.

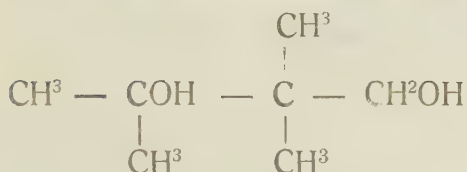
Toutes les manipulations sont rapidement faites et les résultats satisfaisants, l'approximation étant de l'ordre de 5 à 6%.

L'appareil dont nous nous sommes servi est celui indiqué dans la fig. 3 et la détermination de l'indice d'hydrogène se fait de la façon suivante:

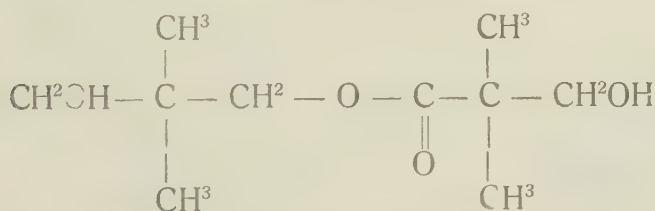
On pèse 0,05 — 0,20 gr de substance suivant le nombre d'hydrogènes mobiles dans la molécule et on la place dans le tube en ajoutant une petite quantité d'éther pour la dissoudre; dans la boule C on met le magnésien; dans nos essais nous avons employé le bromure d'éthyl-magnésium avec un excès d'éther; on introduit ensuite toute la partie de l'appareil (A et C) dans le vase D plein d'eau, pour avoir la même température que l'eau contenue dans l'enveloppe F, (température du laboratoire) ce qui demande environ 10 minutes.

Le tube gradué B étant plein d'eau on établit la communication par le robinet K entre la partie A-C et le tube B puis on retire le petit ballon du bain D, et on l'incline pour faire tomber le magnésien contenu en C. sur le produit, contenu en A. La réaction se produit aussitôt et le gaz se dégage en B; on chauffe un peu le petit appareil A pour que la réaction soit achevée complètement et on l'introduit immédiatement dans le bain d'eau D, pour qu'il reprenne la température de l'eau contenue en F. L'équilibre est atteint après 10 minutes, ensuite on établit l'équilibre par l'entonnoir M et on note la température au moyen du thermomètre T, la pression barométrique et le volume à la pression ambiante du gaz dégagé en B. Finalement on ramène le volume à 0° et 760 m. m par les calculs habituels et on en déduit facilement la teneur de la substance examinée en hydrogène mobile.

Triméthyl-2-3-3. Butanediol-2-4



Nous avons vu que l'aldol mixte de l'isobutanal avec l'aldéhyde formique peut exister sous deux formes : monomère et dimère. Sous cette dernière forme il se trouve à l'état d'éther-sel résultant de la réaction de *Cannizzaro-Titschenko*, et n'a donc plus la constitution de l'aldol et il possède la formule suivante :



Sur ce dimère, nous avons fait réagir le bromure de méthyl-magnésium et nous sommes parvenu à préparer le glycol correspondant à l'acide-alcool, qui est le diméthyl-propanoïque (acide diméthyl- β -lactique).

Ce glycol possède deux fonctions alcool, primaire et tertiaire.

Il passe à la distillation, à la pression ordinaire, entre 210—211 ; le rendement a été seulement de 12⁰/₁₀.

Il se présente comme un liquide presque incolore, il ne possède pas d'indice de saponification et ne fixe pas le brome.

Son poids moléculaire déterminé en solution acétique nous a donné :

Poids de la matière . . .	0,2791 gr.
Poids du solvant . . .	20,000 gr.
Abaissement observé . . .	0°423

d'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^7H^{16}O^2$
Poids moléculaire . . .	129 . . .	132
Analyse : — Poids de la matière . . .	0,2324 gr.	
Acide carbonique	0,5385 „	
Eau	0,2573 „	

d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^7H^{16}O^2$
C	63,2	63,63
H	12,3	12,12

Ce glycol primaire-tertiaire possède les constantes suivantes :

$$D_{20,5}^{20,5} = 0,9325 \quad n_{20,5} = 1,44727$$

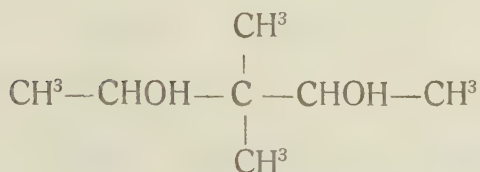
d'où :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 37,647$$

$$\text{Calculé : } R_m = 37,365$$

Son indice d'hydroxyle, obtenu comme précédemment a été trouvé égal à 44,2; calculé pour 2.OH: 44,80

Diméthyl-3-3. pentanediol-2-4.



Ce glycol a été obtenu par l'action du bromure de méthyl-magnésium sur l'aldol mixte éthyl-isobutylique.

Il se présente comme un liquide légèrement jaunâtre, distillant sous un vide de 20^m_{mm}, entre 108-110°, et à la pression ordinaire, entre 197-198°.

La détermination de son poids moléculaire par la méthode cryoscopique en solution acétique, nous a donné:

Poids de la matière. . . . 0,3276 gr.

Poids du solvant. . . . 20,000 gr.

Abaissement observé . . . 0°,495.

d'où:

	Trouvé	Calculé pour C ⁷ H ¹⁶ O ²
Poids moléculaire . . .	129 . . .	132
Analyse—Poids de la matière.		0,2514 gr.
Acide carbonique		0,5825 gr.
Eau		0,2783 gr.
d'où en centièmes :		

	Trouvé	Calculé pour $C^7 H^{16} O^2$
C	63,2	63,63
H	12,3	12,12

Ce glycol bisecondaire possède les constantes suivantes :

$$D_{23,5}^{23,5} = 0,8989 \quad n_{23,5} = 1,43001$$

$$\text{d'où : } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 37,668$$

$$\text{Calculé: } R_m = 37,465$$

Pour mettre en évidence les deux fonctions alcool nous avons préparé son éther diacétique, en chauffant, au bain d'huile, à 150^0 , pendant 3 heures, un mélange de ce glycol avec l'anhydride acétique et l'acétate de soude.

Le diacétate distille entre $192-194^0$, à la pression ordinaire.

Son poids moléculaire a été déterminé par la méthode cryoscopique en solution benzénique et nous a donné :

Poids de la matière 0,4325 gr.

Poids du solvant 20,000 gr.

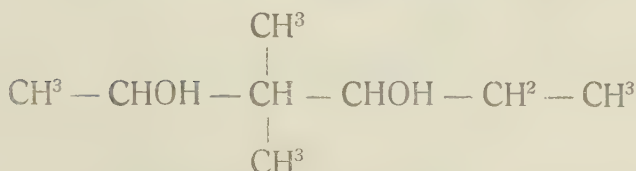
Abaissement observé 0^0517

d'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{20}O^4$
Poids moléculaire	209	216

Cet éther diacétique se présente comme un liquide incolore possédant une odeur de fruits très agréable.

Dimétyl-3-3 hexanediol-2-4



Ce glycol résulte de l'action du bromure d'éthylmagnésium sur l'aldol mixte éthyl-isobutylique. La réaction est très vive et à la fin le liquide se sépare en deux couches.

Le rendement en produit rectifié est de 41⁰/₁₀.

Il se présente comme un liquide incolore, d'odeur assez agréable, distillant, sous 13^{mm}, entre 102-104⁰.

Son poids moléculaire déterminé en solution acétique a donné:

Poids de la matière . . .	0,2901 gr.
Poids du solvant. . . .	20,000 gr.
Abaissement observé. . .	0 ⁰ 380

d'où:

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁸ O ²
Poids moléculaire	147	146
Analyse - Poids de la matière	0,2213 gr.	
Acide carbonique	0,5298 gr.	
Eau.	0,2509 gr.	

d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^{18}O^2$
C	65,3	65,75
H	12,6	12,33

Ce glycol possède les constantes suivantes :

$$D_{22}^{22} = 0,930 \qquad n_{20} = 1,44155$$

$$\text{d'où: } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 41,605$$

$$\text{Calculé: } Rm = 41,968$$

Pour mettre en évidence les deux fonctions alcool nous avons pris l'indice d'hydroxyle et nous avons trouvé 43,9, la théorie pour 2 OH étant 44,80.

Ether diacétique

L'éther diacétique se présente comme un liquide jaunâtre d'odeur fruitée, distillant entre 218-219°, à la pression ordinaire.

Son poids moléculaire déterminé en solution benzénique nous a donné :

Poids de la matière 0,2987 gr.

Poids du solvant 20,000 gr.

Abaissement observé . . . 0°334

d'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{22}O^4$
Poids moléculaire . . .	224	230

Diméthyl-2-4 hexèno! de la déshydratation du Diméthyl-2-4 hexanediol-3-5

Nous avons tenté la préparation de ce glycol en faisant réagir sur l'aldol mixte propyl-isobutylique l'iodure de méthyl-magnésium.

Comme nous l'avons dit plus haut, l'emploi des iodures alcooliques nous a donné toujours des produits impurs; aussi avons-nous trouvé un mélange de très peu de glycol avec l'alcool éthylénique, provenant de la déshydratation de ce glycol.

Après plusieurs rectifications nous avons pu séparer un produit distillant entre 118-119°, sous 14^m._{mm}, et, entre 216-218°, à la pression ordinaire.

Ce produit se présente comme un liquide un peu jaune, fixant le brome, et les constantes que nous avons déterminées correspondent à l'alcool éthylénique.

Poids moléculaire

Poids de la matière . . . 0,3728 gr.

Poids du solvant (benzène) . 20,000 gr.

Abaissement observé . . . 0°757

d'où:

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁰ O
Poids moléculaire . . .	123	128

L'indice de brome, déterminé d'après la méthode de *Rupp* et *Brachman*, nous a donné:

Indice de brome 134, calculé pour une double liaison 125

Ce produit possède les constantes suivantes :

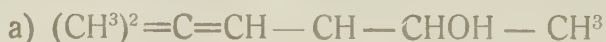
$$D_{15}^{15} = 0,858 \quad n_{15} = 1,44907$$

$$\text{d'où : } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{2} = 40,350$$

$$\text{Calculé : } R_m = 40,052$$

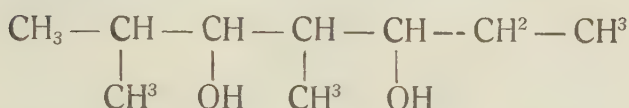
Nous avons déterminé aussi son indice d'hydroxyle comme précédemment et nous avons trouvé qu'il ne possédait qu'un seul OH ;

Nous devons remarquer que par application des règles connues, il y a trois positions possibles pour la double liaison de notre alcool :



La fixité du point d'ébullition permet de penser que nous n'avons obtenu qu'un seul de ces isomères, mais nous avons disposé de trop peu de substance pour déterminer la constitution, aussi bien que pour reprendre l'opération entière avec $\text{CH}^3 \text{ Mg Br}$ et préparer le glycol correspondant.

Diméthyl-2-4 heptanediol-3-5



Ce glycol résulte normalement de l'action du bromure d'éthyl-magnésium sur l'aldol mixte propyl-isobutylique. Le rendement, en produit pur, a été de 48⁰₁₀.

Il distille, sous 11^m_m, entre 114-116⁰, et, à la pression ordinaire 750^m_m entre 216-218⁰.

Il se présente comme un liquide incolore ne fixant pas le brome.

Poids moléculaire:

Poids de la matière. . . . 0.5052 gr.

Poids du solvant 20,000 gr.

Abaissement observé 0^o660

d'où:

	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ²⁰ O ²
Poids moléculaire .	158	160

Ce glycol bisecondaire possède les constantes suivantes:

$$D_{15}^{15} = 0,9307$$

$$n_{15} = 1,44757$$

d'où:

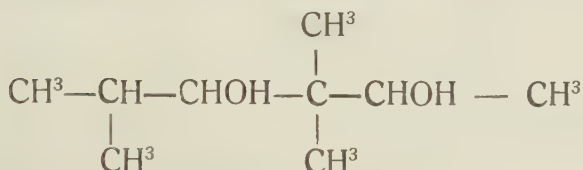
$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 46,191$$

$$\text{Calculé : } R_m = 46,571$$

Analyse :

Poids de la substance.	0,3201 gr.	
Acide carbonique	0,7851 gr.	
Eau	0,3683 gr.	
d'où en centièmes :		
	Trouvé	Calculé pour
		$C^9H^{20}O^2$
C	66,9	67,5
H	12,8	12,5

Triméthyl-3-3-5 hexanediol-2-4



Nous avons préparé ce glycol en partant du diisobutanal et du bromure de méthyl-magnésium.

On dissout 7 grammes de diisobutanal dans deux fois son volume d'éther anhydre et on fait tomber, goutte à goutte, ce mélange sur 2 équimolécules de composé organo-magnésien. La réaction est très vive et il faut refroidir, de temps en temps, le ballon.

Quand tout le mélange a été ajouté, on chauffe pendant une heure pour achever la réaction, on hydrolyse sur la glace.

Après purification, le produit obtenu est distillé dans le vide; il passe entre 121—123°, sous 13 mm, redistillé à la pression ordinaire (743 mm), il passe entre 218—219°.

Ce glycol se présente comme un liquide jaunâtre, d'odeur agréable.

Poids moléculaire

Poids de la matière . . .	0,3726 gr.
Poids du solvant (ac. acétique) 20,000 gr.	
Abaissement observé . . .	0°,462 gr.

d'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^9H^{20}O^2$
Poids moléculaire	157	160

Analyse :

Poids de la matière	0,2017 gr.
Acide carbonique	0,4947 „
Eau	0,2323 „

d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^9H^{20}O^2$
C	66,9	67,50
H	12,8	12,50

Ce glycol possède les constantes suivantes :

$$D_{15}^{15} = 0,914 \quad n_{15} = 1,45047$$

d'où :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 46,900$$

$$\text{Calculé: } R_m = 46,571$$

L'indice d'hydroxyle pour le triméthyl-3-3-5 hexanediol-2-4 a été déterminé par la méthode indiquée plus haut et nous a fourni les chiffres suivants :

Poids de la substance 0,131 gr.

Volume d'éthane dégagé 81 cc

$H = 740 \text{ }^m|_m$ $t = 16^0$

$F_{16} = 376 \text{ }^m|_m$ $f_{16} = 13,5$

(F = tension de vapeur de l'éther en m. m de mercure)

(f = tension de vapeur de l'eau en m. m. de mercure)

donc :

$$273 + t = 273 + 16 = 289$$
$$F_{16} + f_{16} = 376 + 13,5 = 389,5$$

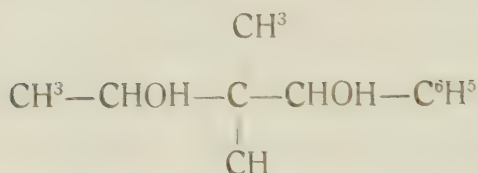
$$V_0 = 81 \times \frac{740 - 389}{760} \times \frac{273}{289} = 35,3$$

Pour notre produit qui a comme poids moléculaire 160, le volume dégagé par la molécule milligr. sera:

$$V_m = 35,3 \times \frac{160}{0,131} = 43,04$$

La théorie donne pour deux oxhydryles 44,80, donc notre produit possède bien deux oxydryles.

Phényl-1 Diméthyl-2.2 diol-1-3



Nous avons essayé de faire réagir sur les aldols, non seulement les composés organo-magnésiens de la série grasse, mais aussi des magnésiens appartenant à la série aromatique.

Nous avons d'abord étudié l'action du bromo-benzène-magnésium sur l'aldol mixte éthyl-isobutylique.

La réaction dans ce cas est assez régulière, mais comme nous le verrons, il n'en est pas toujours ainsi.

Pour une molécule d'aldol mixte nous avons fait réagir deux molécules de composé magnésien et quand tout l'aldol a été ajouté, nous avons chauffé, au bain-marie, pendant deux heures.

Le rendement a été de 60,6%.

Ce glycol se présente comme un liquide jaunâtre possédant une odeur aromatique, et passant à la distillation sous 13^{mm}, entre 172-175°.

Poids moléculaire:

Poids de la matière	. . .	0,3487 gr.
Poids du solvant (benzène)	. . .	20,000 gr.
Abaissement observé	. . .	0°440

d'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{18}O^2$
Poids moléculaire . . .	198	194

Analyse :

Poids de la matière	0,1921 gr.
Acide carbonique	0,5205 gr.
Eau	0,1626 gr.

d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{18}O^2$
C	73,9	74,28
H	9,4	9,24

Ce glycol possède les constantes suivantes :

$$D_{24}^{24} = 1,041 \quad n_{24} = 1,53402$$

$$\text{d'où : } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 57,846$$

$$\text{Calculé : } R_m = 57,093$$

Il présente donc une exaltation moléculaire de 0,753 due vraisemblablement au noyau.

Ether diacétique

Son éther diacétique a été obtenu par l'action de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude, en chauffant au bain d'huile, à 155°, pendant 5 heures.

C'est un liquide jaunâtre qui distille, entre 164-166°, sous un vide de 14^m, il possède une odeur aromatique poivrée.

Poids moléculaire :

Poids de la matière	0,4539 gr
Poids du solvant	20,000 gr
Abaissement observé	0°421

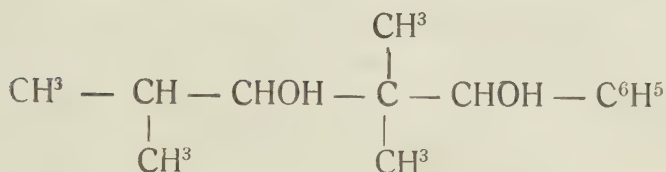
d'où :

	Trouvé	Calculé pour
		$C^{16}H^{22}O^4$
Poids moléculaire	270	278

La Phényluréthane

Se présente sous forme de poudre cristallisée blanche, fusible à 44-45°.

Phényl-1 Triméthyl-2-2-4 pentanediol-1-3



Ce glycol a été obtenu par la réaction du bromobenzène-magnésium sur le diisobutanal.

Dans les premiers essais nous avons fait réagir l'aldol, en solution étherée, sur le dérivé magnésien, à la température ordinaire, mais la fixation du groupement phényle ne s'est pas produite. Dans une deuxième série d'essais nous avons chauffé le composé magnésien au bain marie pour y ajouter l'aldol; on n'obtient pas encore de réaction. Nous avons alors modifié un peu la technique, en opérant, à chaud, entre 150-160°.

Nous avons pris un ballon d'un litre, à trois tubulures, dans une des tubulures passait un thermomètre, enfoncé presque jusqu'au fond du ballon; dans la tubulure, du milieu était fixé un réfrigérant à boules et dans la troisième tubulure, on avait mis un tube à dégagement, qui pouvait être mis en liaison avec un réfrigérant descendant destiné à la distillation de l'éther.

On ajoute comme d'habitude, l'aldol au dérivé magnésien puis on chauffe, d'abord au bain-marie, pendant une heure pour distiller l'éther, et on enlève le réfrigérant descendant qu'on remplace par un bouchon.

On installe l'appareil sur un bain de sable, et on arrête l'eau du réfrigérant ascendant pour que l'éther restant puisse s'éliminer, et on enlève peu à peu la température.

Quand le thermomètre atteint 150° , on voit la température monter brusquement et dépasser 160° , aussi faut-il soulever le ballon pour éviter un trop fort échauffement dont les suites ne pourraient être que fâcheuses, quand le thermomètre marque $115-120^{\circ}$, la réaction se calme, on chauffe de nouveau et vers $150-160^{\circ}$, il se produit une abondante fumée blanche.

Le chauffage dure une heure, après quoi on traite comme d'habitude, après on hydrolise sur de la glace pilée.

Pour retirer tout le produit solide qui reste au fond du ballon il faut bien rincer avec de l'eau glacée, additionnée d'un peu d'acide acétique.

Par distillation, on obtient un liquide jaunâtre odeur aromatique, qui passe, sous 13^{mm} , entre $184-186^{\circ}$.

Poids moléculaire :

Poids de la matière	0,3068 gr.
Poids du solvant (benzène). .	20,000 gr.
Abaissement observé. . . .	$0^{\circ}340$

d'où :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{14} \text{H}^{22} \text{O}^2$
Poids moléculaire. . . .	225	222

Analyse :

Poids de la matière	0,2212 gr.
Acide carbonique	0,6107 gr.
Eau	0,2017 gr.

d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ²² O ²
C	75,3	75,67
H	10,1	9,91

Ce glycol possède les constantes suivantes :

$$D_{25}^{25} = 1,008 \qquad n_{25} = 1,53509$$

$$\text{d'où : } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 68,731$$

$$\text{Calculé : } R_m = 66,299$$

Donc forte exaltation moléculaire de 1,432, due au noyau.

II. — Action des composés organo-magnésiens sur les aldéhydes éthyléniques.

En poursuivant l'étude de la réaction des composés organo-magnésiens sur les aldols, nous avons voulu mettre à profit la méthode adoptée par *M. Grignard* ⁽⁷⁸⁾ pour la préparation des alcools secondaires à liaisons éthyléniques.

Avec la découverte des composés organo-magnésiens, on a résolu d'une façon tout à fait pratique la préparation de ces alcools.

Dès 1900, date de la découverte par *M. V. Grignard* ⁽⁸¹⁾ des composés organo-magnésiens, on a essayé de l'appliquer à la préparation de ces alcools.

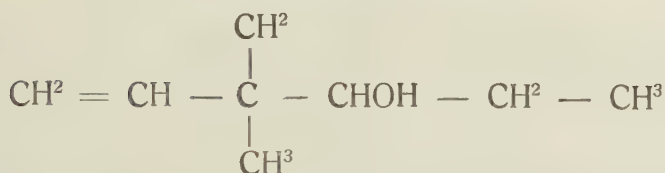
Ainsi *M. V. Grignard* ⁽⁷⁸⁾ a étudié l'action de ces composés sur l'aldéhyde crotonique, la méthyl-éthyl acroléine, le citronellal et le lémonal.

Klages ^(82 et 83) étudia l'action du méthyl et de l'éthyl iodure de magnésium sur l'aldéhyde cinnamique et dans la même année *Klages* et *Sautter* ⁽⁸⁴⁾, *Klages* et *Klenk* ⁽⁸⁵⁾ étudièrent l'action du benzylbromure de magnésium sur le citronellal et sur l'acroléine.

L'action des divers magnésiens sur le citral a été utilisée par les *Farbenfabriken d'Elberfeld* ⁽⁸⁶⁾, enfin *M. V. Grignard* et *I. Reif* ⁽¹⁴⁾ reprirent d'étude de l'action de l'aldéhyde crotonique et *P. Abelman* ^(87 et 88) étudia dans le laboratoire de *M. Grignard*, le cas de l'aldéhyde tiglique.

Nous avons utilisé pour notre étude les aldéhydes éthyléniques décrits précédemment.

Diméthyl-3-3 hexène-1 ol-4



Ce nouvel alcool a été obtenu par l'action du bromure d'éthyl-magnésium sur le diméthyl-2-2 butène-3 al-1. Le rendement a été de 62⁰/₁₀.

Il se présente comme un liquide incolore avec légère odeur d'essence de térébentine et il distille entre 183—185⁰, sous 13 ^m/_m.

Poids moléculaire :

Poids de la matière 0,2731 gr.

Poids du solvant (benzène) . 20,000 gr.

Abaissement observé 0⁰546.

Trouvé	Calculé pour
	C ⁸ H ¹⁶ O

Poids moléculaire	125	128
---------------------------	-----	-----

Analyse.— Poids de la matière . . 0,2212 gr.

Acide carbonique 0,6058 gr.

Eau . . . , 0,2558 gr.

d'où en centièmes :

		Calculé pour
		C ⁸ H ¹⁶ O
	Trouvé	
C	74,7	75,0
H	12,8	12,5

Cet alcool secondaire éthyénique possède les constantes suivantes :

$$D_{22}^{22} = 0,837 \quad , \quad n_{22} = 1,42941$$

d'où :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 40,052$$

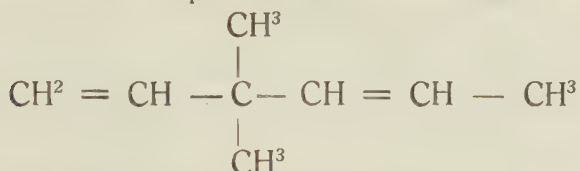
$$\text{Calculé: } R_m = 39,727$$

L'indice de brome a été trouvé égal à 117, calculé pour une double liaison 125.

Diméthyl-3-3 hexanediène-1-4

Nous avons essayé de distiller l'alcool éthylique précédent à la pression ordinaire, et nous avons constaté qu'il se déshydrate facilement en engendrant le carbure diéthylique correspondant, liquide incolore, à odeur caractéristique d'essence de térébentine, qui bout à 131—132° sous 746 $\frac{m}{m}$.

Ce carbure correspond vraisemblablement à la formule:



c'est le diméthyl-3-3 hexanediène-1-4.

Poids moléculaire:

Poids de la matière	0,2005 gr.
Poids du solvant (benzène). . .	20,000 gr.
Abaissement observé.	0°472

d'où :

	Trouvé	Calculé pour C^8H^{14}
Poids moléculaire	107	110

Son indice de brome correspond bien à deux doubles liaisons ; nous avons trouvé, en effet, 275, la théorie étant 291.

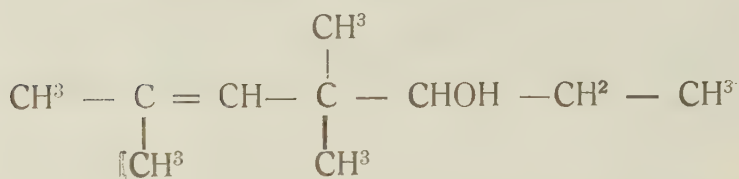
Ce carbure possède les constantes suivantes :

$$D_{22,5}^{22,5} = 0,8232 \quad n_{22,5} = 1,41235$$

$$\text{d'où : } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 38,595$$

$$\text{Calculé : } R_m = 38,136$$

Triméthyl-2-4-4 heptène-2-3 ol-5.



Cet alcool secondaire a été obtenu par l'action du bromure d'éthyl-magnésium sur l'aldéhyde éthylénique dérivé du diisobutanol.

C'est un liquide incolore, d'odeur terpénique qui passe à la distillation entre 118-119°, sous 13^{mm}.

Poids moléculaire :

Poids de la matière . . .	0,2100 gr.
Poids du dissolvant. . .	20,000 gr.
Abaissement observé . . .	0°,347

d'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ O
Poids moléculaire	151	156

Analyse :

Poids de la matière , . . .	0,2012 gr.
Acide carbonique.	0,5651 gr.
Eau	0,2354 gr.

d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ O
C	76,6	76,92
H	13,0	12,82

Cet alcool possède les constantes suivantes :

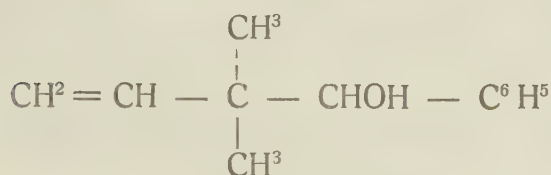
$$D_{22}^{22} = 0,8738 \quad n_{22} = 1,44004$$

$$\text{d'où : } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 49,140$$

$$\text{Calculé : } R_m = 49,258$$

Indice de brome trouvé 196, calculé pour une double liaison 205.

Phényl-1 diméthyl-2-2 butène-3 ol-1



Cet alcool secondaire éthylnique a été préparé par l'action du bromobenzène magnésium sur l'aldéhyde éthylnique (diméthyl-2-2 butène-3 al-1), dérivé de l'aldol éthyl isobutylique.

La réaction est vive. Après les opérations d'hydrolyse et de séparation, on obtient un liquide jaune qui passe à la distillation entre 118-120° sous 13^m/_m, et qui fixe le brome rendement 65^m/_m.

Poids moléculaire:

Poids de la matière . . .	0,6010 gr.
Poids du solvant (benzène) .	20,000 gr.
Abaissement observé. . .	0°850

d'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{16}O$
Poids moléculaire , . . .	177	176

Analyse :

Poids de la matière	0,2325 gr.
Acide carbonique	0,6936 gr.
Eau	0,1946 gr.

d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{16}O$
C	81,4	81,82
H	9,3	9,09

Cet alcool secondaire éthylénique possède les constantes suivantes :

$$D_{23,5}^{23,5} = 0,9687 \quad n_{23,5} = 1,52762$$

$$\text{d'où : } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 55,567$$

$$\text{Calculé : } R_m = 55,177$$

Il y a donc une exaltation moléculaire notable, due surtout au noyau.

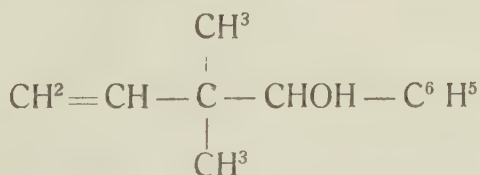
CHAPITRE V. TRANSPOSITION MOLECULAIRE.

En 1911, M. *Elias Bielouss* ⁽⁸⁹⁾, dans le laboratoire de M. *Grignard*, à Nancy étudiant l'action des bromures de phénylmagnésium et de d' α -naphtyl-magnésium sur la méthyl-éthyl acroléine en vue d'isoler les alcools aromatiques correspondants, s'est heurté à une difficulté inattendue, due à la déshydratation facile de ces alcools, en engendrant des carbures diéthyléniques, malgré que l'oxydyle n'eût pas, dans son voisinage de l'hydrogène capable de former avec lui une molécule d'eau.

La déshydratation devait donc se faire à la suite d'une transposition moléculaire; mais les essais faits par l'auteur ne lui permirent pas de déterminer d'une façon tout à fait indiscutable comment se produisait la transposition.

Nous avons essayé d'étudier un cas analogue pour voir si la transposition se produisait et de quelle façon, mais nous n'avons pu obtenir qu'une déshydratation partielle.

Nous avons pris l'alcool décrit à la page 162 et répondant à la formule :



On voit immédiatement que toute déshydratation est impossible sans transposition.

Pour tenter cette déshydratation, nous avons pris l'anhydride phtalique comme agent de déshydratation et

chauffé au bain d'huile entre 150-170°; au début il se produit une mousse abondante qui peu à peu, disparaît et le tout se transforme en une masse solide.

Après une heure de chauffage, on hydrolyse, on sépare et on distille le produit.

Par la distillation dans le vide, on observe qu'il se sépare encore de l'eau ce qui semble indiquer que la déshydratation n'était pas tout à fait achevée, le liquide qui passe est trouble et ne montre pas un point d'ébullition fixe.

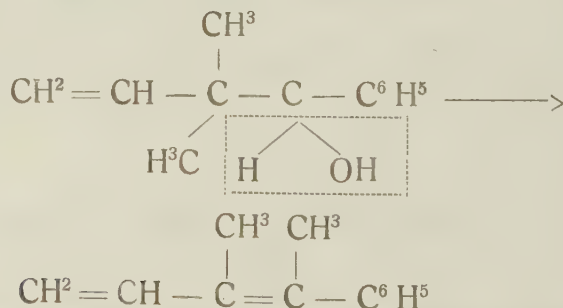
Nous avons essayé de redistiller sur un petit grain de sodium, mais le produit obtenu était encore constitué par un mélange d'alcool éthylénique et de carbure diéthylénique.

La proportion de carbure diéthylénique correspondrait, d'après l'indice de brome, à 40%, environ.

Examinons alors comment la déshydratation peut s'effectuer sur un tel corps :

D'après les recherches de Tiffeneau et d'Otwiehoff, la molécule d'eau est détachée entièrement du groupement fonctionnel et l'équilibre se rétablit ensuite par migration d'un radical voisin.

Dans le cas qui nous occupe on ne peut guère envisager d'autre migration que celle d'un CH³, ce qui nous donne :



On aurait donc ainsi un phényl diméthyl butadiène. Malheureusement nous avons eu trop peu de substance pour pouvoir isoler cet hydrocarbure à l'état pur et déterminer sa constitution. Nous nous proposons de reprendre cette étude.

CONCLUSIONS

Les recherches précédentes permettent, croyons-nous, de formuler, pour la première fois, des conclusions précises sur le processus de condensation de l'isobutanol sur lui-même et avec les autres aldéhydes.

Les résultats essentiels sont les suivants :

1) En employant la méthode de condensation dans un système à deux phases non miscibles et en opérant à une température suffisamment basse, comprise entre -15 et -20° , on peut condenser l'isobutanol soit avec lui-même soit avec les autres aldéhydes en engendrant les aldols correspondants qu'on peut distiller dans le vide, exception faite en ce qui concerne les condensations de l'isobutanol avec le butanol et avec l'isovaléral qui donnent des aldols indistillables, même dans un très bon vide, et qui donnent directement les aldéhydes éthyléniques, correspondants.

Il est vraisemblable que la stabilité de ces aldols est fonction de la condensation en carbone et que la condensation en C^8 marque la limite. Le diisobutanol (V. Grignard et T. N. Iliesco⁽⁵⁴⁾) et le dibutanol (V. Grignard et A. Vesterman⁽¹⁶⁾) sont encore stables, mais l'aldol mixte ne l'est déjà plus, et il est probable qu'il en sera de même pour la généralité des aldols supérieurs. Ces faits sont à rapprocher de ceux déjà observés dans le laboratoire de M. V. Grignard pour les condensations d'aldéhydes et de cétones; les cétols obtenus ne paraissent pas être distillables au delà de C^{12} quoique capables de se former encore au delà, puisqu'on a pu

isoler le dioenanthol (*Grignard et Chambret*) et le faisant cristalliser sans aucun chauffage.

2) Si l'on opère à une température un peu plus haute, au-dessus de -10° , il se produit un autre phénomène de condensation dû à la réaction de Cannizzaro-Titschenko; celui-ci d'ailleurs, ne se produit pas directement, mais se superpose à l'aldolisation précédente.

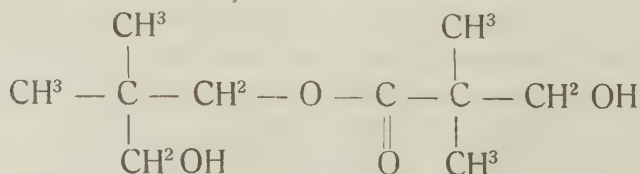
Deux molécules d'aldéhydes se condensant d'abord pour engendrer l'aldol correspondant, lequel ensuite, se trouvant en présence d'un excès d'aldéhyde se condense avec lui pour donner un éther-sel.

3) En déshydratant les aldols obtenus, par une trace d'iode, par l'acide oxalique et beaucoup mieux par la potasse caustique à 50% à une température comprise entre 28 et 30° nous avons pu préparer les aldéhydes éthyléniques correspondants.

4) Nos aldols ont montré une grande tendance à la polymérisation; cette polymérisation, qui est une dimérisation, commence aussitôt qu'ils sont distillés et augmente avec le temps. Elle est d'abord rapide, en général, puis se ralentit progressivement.

Cette dimérisation des aldols semble se faire par évolution de la réaction de Cannizzaro-Titschenko entre deux molécules d'aldol.

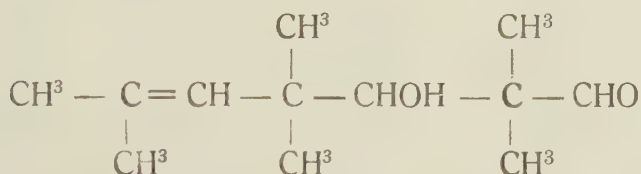
Ainsi l'aldol mixte monomère de l'isobutanal avec l'aldéhyde formique se dimérise en donnant l'éther-sel correspondant à la formule suivante :



Corps cristallisé qui nous avons pu identifier par toutes ses propriétés.

Cependant quand on s'élève dans la série des aldols on trouve des dimères, qui ne sont ni aldéhydes, ni éthers-sels on peut penser qu'il s'agit d'une forme intermédiaires stable, mais il nous est difficile de l'affirmer car nous n'avons pu terminer l'évolution supposée, en passant de cette forme stable à l'éther-sel correspondant.

5) En condensant l'isobutanal avec lui-même à la température ordinaire et en employant comme agent de condensation la potasse en pastilles nous avons pu arriver à obtenir un aldol éthylénique trimoléculaire, correspondant à la formule :



Le mécanisme de la réaction doit être le suivant : dans une première phase, l'isobutanal se condense sur lui-même en engendrant l'aldol correspondant; celui-ci se trouvant en présence d'un grand excès de potasse et à température un peu élevée se déshydrate en donnant naissance à l'aldéhyde éthylénique correspondant, lequel se combine ensuite par aldolisation, avec une molécule d'isobutanal libre.

6) Nous avons fait réagir divers composés organo-magnésiens sur les aldols et obtenu les glycols correspondants. La réaction marche normalement en solution étherée, sauf dans le cas du diisobutanal avec le bromobenzène-magnésium.

La soudure ne se fait qu'en opérant entre 150-160°.

7) En faisant réagir les composés organo-magnésiens sur les aldéhydes éthyléniques nous avons pu obtenir les

alcools éthylniques correspondants qui possèdent une odeur terpénique.

8) Nous avons reconnu qu'un de nos alcools éthylniques phénylés dont la déshydratation, théoriquement, n'était pas possible, pouvait cependant se déshydrater, mais, évidemment, avec transposition. On connaît déjà beaucoup d'exemples d'un tel phénomène.

Je me propose de compléter l'étude de celui-ci aussitôt que j'aurai pu me procurer la matière première indispensable.

REFERENCES MENTIONNEES DANS LE PRESENT TRAVAIL

No.	Auteurs	Publications	Année	Tome	Page
1	Ad. Wurtz	Comptes rendus de l'Académie des Sciences	1872	74	1361
2	Michael et A. Kop.	American Chemical Journal . .	1883	5	184
3	Félix M. M. Kiré- baum	Monatshefte für Chemie . . .	1903	25	249
4	Titschenko . . .	Journal der Russis chen Phys- ikalisch Chemischen Gesel- lschaft	1906	38	398
5	Titschenko . . .	Chemisches Zentral blatt . . .	1906	II	1309
6	Schmalzhofer . .	Monatshefte für Chemie . . .	1900	21	672
7	Neustadter . . .	Liebigsannalen	1907	351	300
8	Wogrinz	Monatshefte für Chemie . . .	1901	22	311
9	Konsortium Fur Electrochemischen Industrie	D. R. P. No. 360996 (Brevets) pnblié dans Friedländer . . .	1914	1	57
10	"	Chemische Zentralblatt	1914	1	716
11	Taipale	Chemische Zentralblatt	1909	II	1841
12	Zelinsky, Wolkov- ski et Krawetz .	Chemischen Geseiischaft . . .	1914	45	1451
13	"	Chemische Zentralblatt	1914	1	758
14	V. Grignard et J. Reif	Bulletin de la Société Chimi- que de France	1907	1	114
15	V. Grignard et P. Abelmann	"	1910	7	638
16	V. Grignard et A. Vesterman	"	1925	37	425
17	Andreas Lipp . .	Liebigs Acnalen der Chemie .	1880	205	2

No.	Auteurs	Publications	Année	Tome	Page
18	Anton Pheiffer	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	1872	5	669
19	Urech	"	1879	12	1744
20	Urech	"	1880	V. II 13	483
21	W. Fosseck . . .	Monatshefte für chemie . . .	1881	2	614
22	W. Fosseck . . .	"	1882	3	622
23	W. Fosseck . . .	"	1883	4	663
24	W. H. Perkin . .	Journal of the Chemical Society	1885	43	90
25	Urech	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	1880	13	483
26	G. Urbain	Bulletin de la Société Chimique de France	1895	13	1048
27	W. Fosseck . . .	Monatshefte für chemie . . .	1881	2	614
28	Franke	"	1896	17	672
29	Bauchbar Max . .	"	1896	17	643
30	Bauchbar Max . .	"	1896	17	637
31	Max Bauchbar et Léopold Kohn .	"	1898	19	16
32	Ad. Wurtz	Comptes rendus de l'Académie des Sciences	1883	97	1525
33	Félix M. A. Kirchbaum	Monatshefte für chemie . . .	1903	25	249
34	Franke	"	1898	19	354
35	Peter Hermann .	"	1904	25	188
36	Butlerow	Liebigs Annalen der chemie .	1861	120	295
37	Loew	Journal für praktische chemie .	1896	33	328
38	Loew	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	1889	22	478
39	Loew	Chemisches Zentralblatt . . .		21	242
40	Emile Fischer . .	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	1888	21	989

No.	Auteurs	Publications	Année	Tome	Page
41	Emile Fischer . .	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	1890	23	2126
42	Tolens	"	1882	15	1632
43	Tollens et Wigand.	Liebigs Annalen der chemie .	1891	265	319
44	K. Taipale . . .	Chemisches Zentralblatt . . .	1909	2	1841
45	K. Taipale . . .	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft	1909	41	815
46	Franke	Monatshefte für chemie . . .	1898	19	156
47	Zelinski	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	1897	30	1541
48	Mircea V. Ionesco .	Bulletin de la Société Chimique de France	1927	41	1314
49	Rupp et Brachmann.	Chemisches Zentralblatt . . .		68	155
50	Ad. Lieben . . .	Monatshefte für chemie . . .	1896	17	69
51	Max Brauchbar .	"	1896	17	64
52	W. Fosseck . . .	"	1883	4	664
53	Max Brauchbar . V. Grignard et T.	"	1896	17	645
54	N. Ilesco . . .	Bulletin de la Société Chimique de France	1928	43	718
55	Von Lang . . .	Monatshefte für chemie . . .	1883	4	665
56	Al. Just	Monatshefte für chemie . . .	1896	17	76
57	Appel et Tollens.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	1894	27	1087
58	Leo Wessely . .	Monatshefte für chemie . . .	1900	21	216
59	Appel et Tollens .	Liebigs Annalen der Chemie .	1896	1289	39
60	Bohm	Monatshefte für Chemie . . .	1905	27	955
61	V. Grignard et T. N. Ilesco . . .	Bulletin de la Société Chimique de France	1929		
62	Flavitzky	Liebigs Annalen der Chemie .	1883	170	352

No.	Auteurs	Publications	Année	Tome	Page
63	Lilienfeld M. et Taus Siegfried	Monatshefte für chemie . . .	1898	19	77
64	M. Kohn	"	1901	22	21
65	Gazzaroli - Turnlack	"	1899	20	478
66	Sommelet	Bulletin de la Société Chimique de France	1881	1	409
67	S. Oeconomides .	"	1881	36	209
68	A. Lieben	Privatmitteilung (Communication privée trouvée dans Beilstein)			
69	W. Fossek	Monatshefte für chemie . . .	1881	2	616
70	Lieben et Zeisel.	"	1886	7	54
71	H. Hibbert	Journal of the american chemical Society	1915	35	1748
72	V. Grignard et A. Westerman . .	Bulletin de la Société Chimique de France	1925	37	427
73	Tschugae'f	Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft	1902	35	3912
74	Ch. Courtet	Le Magnésium en Chimie Organique	1926		74
75	H. Hibbert et I. I. Sudborough . .	Proceed. Chem. Society . . .	1903		285
76	Zerewitinoff	Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft	1907	40	2023
77	H. Hibbert	Journal of the american chemical Society	1915		1748
78	V. Grignard	Thèse de Doctorat, Lyon . . .	1901		
79	Wagner	Liebigs Annalen der chemie .	1876	181	26
80	Wagner	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	1884	17	314
81	V. Grignard	Comptes rendus de l'Académie des Sciences	1930	130	1322
82	Klages	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	1902	35	2650
83	Klages	"	1906	39	2587
84	Klages et Saulter.	"	1906	39	1938
85	Klages et Klenk .	"	1906	39	2552
86	Brevet allemand .	D. R. P. N. 155, 120 der Farbenfabriken vorm Bayer et C ^{ie}			
87	P. Abelmann	Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft	1909	42	2500
88	P. Abelmann	"	1910	43	1574
89	Elias Biellous	Thèse de Doctorat, Nancy .	1811		

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

RÉFRACTION ET DISPERSION DE LA LUMIÈRE

Lu et accepté :

Les Membres du Jury :

V. GRIGNARD

J. THOVERT

R. LOCQUIN

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté

des Sciences de Lyon,

Membre de l'Institut,

V. GRIGNARD

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 19 Septembre 1929

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

Pour le Recteur

Le Doyen Délégué :

V. GRIGNARD

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
CHAPITRE PREMIER.	
Préparation de l'isobutanol	17
CHAPITRE II.	
<i>Etude de l'aldolisation de l'isobutanol.</i>	
a) Condensation de l'isobutanol sur lui-même	21
Premier essai de condensation de l'isobutanol	43
2 ^e Essai	47
3 ^e Essai	48
4 ^e Essai	48
5 ^e Essai	49
Autres tentatives pour la condensation de l'isobutanol . .	64
Condensation par la potasse solide	66
Condensation par la potasse à 50 ⁰ / ₀	71
Préparation de l'éther-sel trimère	72
Triméthyl-2-2-4 Pentanediol 1-3	74
b) Condensation de l'isobutanol avec l'aldéhyde for- mique	77
L'aldol mixte formisobutylique	80
c) Condensation de l'isobutanol avec l'éthanal	91
L'aldol éthyl-isobutylique	95
d) Condensation de l'isobutanol avec le propanal	97
Constitution de l'aldol mixte propyl isobutylique	102
Propionate de triméthyl-2-2-4 pentanediol-1-3	105
e) Condensation de l'isobutanol avec le butanal normal .	109
f) Condensation de l'isobutanol avec l'isovaléral	111
CHAPITRE III.	
Déshydratation des aldols. Préparation des aldéhydes éthy- léniques	113

a) Déshydratation du diisobutanol	114
(Triméthyl-2-2-4 pentène-3 al-1).	
b) Déshydratation de l'aldol éthyl-isobutylique	119
(Diméthyl-2-2 butène-3 al-1).	
c) Déshydratation de l'aldol propyl-isobutylique	122
Diméthyl-2-4 pentène-2 al-1).	
d) Diméthyl-3-5 hexène-3 al-1	124
e) Méthyl-4 isopropyl-2 pentène-2 al-1	126

CHAPÎTRE IV.

Action des composés organo-magnésiens sur les aldols et sur les aldéhydes éthyléniques correspondants	129
I. Action des composés organo-magnésiens sur les aldols	130
Diméthyl-2-2 butanediol-1-3	133
Triméthyl-2-3-3 Butanediol 2-4	137
Diméthyl-3-3 pentanediol-2-4	139
Diméthyl-3-3 hexanediol-2-4	141
Diméthyl-2-4 hexanediol de la deshydratation des dimé- thyl-2-4 hexanediol-3-5	143
Diméthyl-2-4 heptanediol-3-5	145
Triméthyl-3-3-5 hexanediol-2-4	147
Phényl-1 diméthyl-2-2 diol-1-3	150
Phényl-1 triméthyl-2-2-4 pentanediol-1-3	153
II. Action des composés organo-magnésiens sur les al- déhydes éthyléniques	156
Diméthyl-3-3 hexène-1 ol-4	157
Diméthyl-3-3 hexannediène-1-4	159
Triméthyl-2-4-4 heptène 2-3 ol-5	160
Phényl-1 diméthyl-2-2 butène-3 ol-1	

CHAPÎTRE V.

Transposition moléculaire	
Conclusions	
Referances mentionnées dans le présent travail	
Seconde thèse	
Table des matières	

